தமிழ் வெளியீட்டுக் கழக வரிசை எண்—212

கனிம வேதியியல்

(முதற் புத்தகம்)

(பட்டப்படிப்புக்குரியது)

ஆசிரியர்
பி. டி. முனியப்பா, எம்.ஏ., எம்.எஸ். (இல்லினொய்ஸ்),
முதல்வர்,
அரசினர் கலைக்கல்லூரி, கடலூர்.

தமிழ் வெளியீட்டுக் கழகம்
தமிழக அரசு

First Edition—November, 1969

B.T.P. No. 212

© Bureau of Tamil Publications

Inorganic Chemistry for B.Sc. (Book I)
P. T. Muniyappa

Net Price Rs. 4–00
(NO DISCOUNT)

Printed by
Kabeer Printing Works,
Madras-5

அணிந்துரை

(திரு. இரா. நெடுஞ்செழியன், தமிழகக் கல்வி-சுகாதார அமைச்சர்)

தமிழைக் கல்லூரிக் கல்வி மொழியாக ஆக்கி ஏழு ஆண்டுகள் ஆகிவிட்டன. குறிப்பிட்ட சில கல்லூரிகளில் பி.ஏ. வகுப்பு மாணவர்கள் தங்கள் பாடங்கள் அனைத்தையும் தமிழிலேயே கற்றுவந்தனர். 1968ஆம் ஆண்டின் தொடக்கத்தில் புகுமுக வகுப்பிலும் (P.U.C.), 1969ஆம் ஆண்டிலிருந்து பட்டப்படிப்பு வகுப்புகளிலும் விஞ்ஞானப் பாடங்களையும் தமிழிலேயே கற்பிக்க ஏற்பாடு செய்துள்ளோம். தமிழிலேயே கற்பிப்போம் என முன்வந்துள்ள கல்லூரி ஆசிரியர்களின் ஊக்கம், பிற பல துறைகளிலும் தொண்டு செய்வோர் இதற்கெனத் தந்த உழைப்பு, தங்கள் சிறப்புத் துறைகளில் நூல்கள் எழுதித் தர முன்வந்த நூலாசிரியர்கள் தொண்டுணர்ச்சி இவற்றின் காரணமாக இத் திட்டம் நம்மிடையே மகிழ்ச்சியும் மனநிறைவும் தரத்தக்க வகையில் நடைபெற்று வருகிறது. இவ்வகையில், கல்லூரிப் பேராசிரியர்கள் கலை, அறிவியல் பாடங்களை மாணவர்க்குத் தமிழிலேயே பயிற்றுவிப்பதற்குத் தேவையான பயிற்சியைப் பெறுவதற்கு மதுரைப் பல்கலைக் கழகம் ஆண்டுதோறும் எடுத்துவரும் பெருமுயற்சியைக் குறிப்பிட்டுச் சொல்லவேண்டும்.

பல துறைகளில் பணிபுரியும் பேராசிரியர்கள் எத்தனையோ நெருக்கடிகளுக்கிடையே குறுகிய காலத்தில் அரிய முறையில் நூல்கள் எழுதித் தந்துள்ளனர்.

வரலாறு, அரசியல், உளவியல், பொருளாதாரம், தத்துவம், புவியியல், கணிதம், பௌதிகம், வேதியியல், உயிரியல், வானியல், புள்ளியியல் ஆகிய எல்லாத் துறைகளிலும் தனி நூல்கள், மொழிபெயர்ப்பு நூல்கள் என்ற இரு வகையிலும் தமிழ் வெளியீட்டுக் கழகம் நூல்களை வெளியிட்டு வருகிறது.

இவற்றுள் ஒன்றான **'கனிம வேதியியல் (முதற் புத்தகம்)'** என்ற இந்நூல் தமிழ் வெளியீட்டுக் கழகத்தின் **212**ஆவது வெளியீடாகும். இதுவரை **247** நூல்கள் வெளிவந்துள்ளன.

உழைப்பின் வாரா உறுதிகள் இல்லை; ஆதலின், உழைத்து வெற்றி காண்போம். தமிழைப் பயிலும் மாணவர்கள் உலக மாணவர்களிடையே சிறந்த இடம் பெறவேண்டும்; அதுவே தமிழன்னையின் குறிக்கோளுமாகும். தமிழ்நாட்டுப் பல்கலைக் கழகங்களின் பலவகை உதவிகளுக்கும் ஒத்துழைப்புக்கும் நம் மனம் கலந்த நன்றி உரித்தாகுக.

இரா. நெடுஞ்செழியன்

பொருளடக்கம்

பக்கம்

1. ஆவர்த்தன தனிம அட்டவணை ... 1

2. ஹைட்ரஜன் ... 4

[தோற்றம் - அட்டவணையில் இடம் - காரவுலோகங்களுடன் ஒப்புமை - ஹாலஜன்களுடன் ஒப்புமை - சிறு அளவில் தயாரிப்பு - தூய்மைப்படுத்துதல் - வாணிப முறைத் தயாரிப்பு - பண்புகள் - ஹைட்ரஜன் பிணைப்பு - பண்புகள் - பயன்கள் - பிறவிநிலை, அணுநிலை, வீரிய ஹைட்ரஜன் வகைகள் - ஐசோடோப்புகள் : ட்யூட்டீரியம், ட்ரைட்டியம், பிரித்தெடுக்கும் முறைகள் - ஆர்தோ, பாரா வகைகள்.]

3. ஆக்சிஜன் ... 22

[சரித்திரம் - தயாரிப்பு - பண்புகள் - பயன்கள் - பகுப்பு முறைகள் - அணுநிலை ஹைட்ரஜன் - ஆக்ஸைடுகள்.]

4. ஓஸோன் ... 28

[சரித்திரம் - தயாரிப்பு - பயன்கள் - அமைப்பு - பகுப்பு முறை.]

5. ஹைடிரஜன் பெராக்ஸைடு ... 34

[தயாரிப்பு - அடர்ப்பித்தல் - பண்புகள் - அமைப்பு - பயன்கள் - பகுப்பு முறை.]

6. ஆக்ஸிஜன் ஏற்றமும் ஒடுக்கமும் ... 41

[எலெக்ட்ரான் கொள்கை - அயனி - எலெக்ட்ரான் சமன்பாடுகள் எழுதும் முறை - ஏற்றி, ஒடுக்கிகளின் சமான எடைகள் - ஏற்ற எண்.]

7. நீர் ... 51

[தோற்றம் - பண்புகள் - வினைவேக மாற்றியாகச் செயல்படுதல் - பயன்கள் - படிகநீர் - தூள் பூத்தல் - நீர்த்தல் - நுரைதராநீர், நுரைதருநீர் - நீரின் கடினத் தன்மையை நீக்குதல் - சோப்பில்லாமல் வெளுத்தல் - நுரைதரா நீரின் தீமைகள் - குடிநீர் - எடையறி, பருமனறி இயைபுகள்.]

பக்கம்

8. வளிமண்டலம் ... 62
[காற்றின் சதவீத இயைபு - மந்த வாயுக்கள் பண்புகள் - பயன்கள் - ஆவர்த்தன அட்டவணையில் மந்த வாயுக்களின் இடம்.]

9. நைட்டிரஜன் ... 66
[தோற்றம் - தயாரிப்பு - பண்புகள் - வீரிய நைட்டிரஜன் - NH_3, N_2H_4, HN_3, NH_2OH ; N_2O, NO, NO_2, N_2O_5 ; $H_2N_2O_2$, HNO_2, HNO_3 ; உலோகங்களுடன் நைட்ரிக் அமிலம் வினை - HNO_4 ; NF_3, NCl_3, NBr_3, NI_3 ; NOF, $NOCl$, $NOBr$; N_3Cl, $NH_2.CO.NH_2$, நைட்டிரஜன் வட்டம் ; அம்மோனியச் சேர்மங்கள் ; $(NH_4)_2SO_4$, NH_4Cl, NH_4NO_3, $(NH_4)_2CO_3$, NH_4CN, $(NH_4)_3PO_4$; அம்மோனிய அயனியின் அமைப்பு ; நைட்டிரஜனை நிலைப்படுத்தல்.]

10. பாஸ்பரஸ் ... 103
[தோற்றம் - தயாரிப்பு - புறவேற்றுமைகள் - அமைப்பு - பாஸ்பரஸ் வட்டம் - பயன்கள் - ஹைடிரைடுகள் : PH_3, P_2H_4 - ஹாலைடுகள் : PF_3, PF_5, PCl_3, PCl_5, PBr_3, PBr_5 ; $POCl_3$; ஆக்ஸைடுகள் : P_2O_3, P_2O_4, P_2O_5 ; ஆக்ஸி அமிலங்கள் : H_3PO_2, H_3PO_3, H_3PO_4, $H_4P_2O_6$, $H_4P_2O_7$, (HPO_3)-ல் $(NaPO_3)_6$, பெராக்ஸி அமிலங்கள் ; சூப்பர் பாஸ்பேட்டு, பகுப்பு முறை.]

11. ஆர்சனிக் ... 131
[தோற்றம் - உலோகவியல் - பண்புகள் - புறவேற்றுமைகள் - பயன்கள் - As_2O_3, AsF_3, $AsCl_3$, $AsBr_3$, As_2S_3, AsF_5, As_2S_5 - பகுப்பு முறைகள்.]

12. ஆன்டிமனி ... 139
[தோற்றம் - உலோகவியல் - பண்புகள் - புறவேற்றுமைகள் - பயன்கள்.]

13. பிஸ்மத்து ... 147
[தோற்றம் - உலோகவியல் - தூய்மைப்படுத்துதல் - பண்புகள் - பயன்கள் - BiH_3, Bi_2O_3, BiF_3, $BiCl_3$, BiI_3, Bi_2S_3, $Bi(NO_3)_3$, Bi_2CO_3, Bi_2O_5, Na_3BiO_3 - பகுப்பு முறைகள்.]

MADRAS

பக்கம்

14. சல்ஃபர் ... 153

[தோற்றம் - தயாரிப்பு - பண்புகள் - புறவேற்றுமைகள் - பயன்கள் - H_2S: பகுப்பு முறையில் கரணியாகப் பயன்படுத்தல்; H_2S_2, SF_6, S_2Cl_2, S_2Br_2, SO_2Cl_2; SO, S_2O_3, SO_2, SO_3; $H_2S_2O_4$, H_2SO_3; H_2SO_4. காரீய அறை, தொடுகை ஆகிய இரு வாணிப முறைகளில் தயாரிப்பு - பண்புகள் - பயன்கள் - அமைப்பு; $HO.SO_2.Cl$, H_2SO_3, $H_2S_2O_8$; பாலிதயோனிக் அமிலங்கள் - பகுப்பு முறை.]

15. ஸெலீனியம் ... 194

[தோற்றம் - தயாரிப்பு - பண்புகள் - பயன்கள் - SeO_2, H_2SeO_3, H_2SeO_4, H_2Se - பகுப்பு முறை.]

16. கார்பன் ... 201

[தோற்றம் - புறவேற்றுமைகள் - வைரம், கிராஃபைட்டு - பண்புகள் - கதிரியக்கமுள்ள கார்பன் - C_2O_3, CO, CO_2; Na_2CO_4, $K_2C_2O_6$, CS_2, CCl_4, $COCl_2$, $(CN)_2$, HCN - உலோக கார்பனைல்கள்.]

17. சிலிகன் ... 219

[தோற்றம் - தயாரிப்பு - பண்புகள் - பயன்கள் - ஹைடிரைடுகள்; SiF_4, Si_2F_6, $SiCl_4$, SiC, SiO_2 - சிலிசிக் அமிலங்கள் - சிலிகா திண்கூழ் - Na_2SiO_3 - கண்ணாடி - சலவை நீலம் - பகுப்பு முறை.]

18. போரன் ... 231

[தோற்றம் - தயாரிப்பு - பண்புகள் - பயன்கள் - [ஹைடிரைடுகள் - $NaBH_4$, B_2O_3, அமிலங்கள் - $NaBO_2.H_2O_2.3H_2O$; BF_3, BCl_3, $B_3N_3H_6$ - பகுப்பு முறை.]

19-a. ஃபுளூரின் ... 239

[தனித்தன்மை - தயாரிப்பு - பண்புகள் - பயன்கள் - HF - பகுப்பு முறை; F_2O, Fe_2O_2, கரிம ஃபுளோரின் சேர்மங்கள்.]

பக்கம்

19-b. குளோரின் ... 248

[தோற்றம் - தயாரிப்பு - பண்புகள் - பயன்கள் - பகுப்பு முறை; HCl, Cl_2O, ClO_2, Cl_2O_6, $KClO_3$, Cl_2O_7, ClO_4; $HClO$, $HClO_2$, $HClO_3$, $HClO_4$.]

19-c. புரோமின் ... 265

[தோற்றம் - தயாரிப்பு - பண்புகள் - பயன்கள் - HBr, Br_2O, Br_3O_8, $HBrO$, $HBrO_2$, $HBrO_3$.]

19-d. அயோடின் ... 271

[தோற்றம் - தயாரிப்பு - பண்புகள் - HI, I_2O_4, I_2O_9, I_2O_5; HIO, HIO_3, HIO_4, H_5IO_6 - அயோடினின் காரப்பண்புகள்.]

19-e. ஹாலஜன் இடைச்சேர்மங்கள் ... 283

[ClF, $BrCl$, ICl, IBr; ClF_3, BrF_3, ICl_3; BrF_5, IF_5.]

19-f. போலி ஹாலஜன்கள் ... 286

கனிம வேதியியல்

(முதற் புத்தகம்)

1. ஆவர்த்தன தனிம அட்டவணை
(Periodic Table of Elements)

PERIODIC TABLE OF ELEMENTS

...ODS	GROUPS OF ELEMENTS I	II	III	IV	V	VI	VII	0	VIII (triads)
							1 H Hydrogen 1.00797 (1)	2 He Helium 4.0026 (2)	
	3 Li Lithium 6.939 (1 2)	4 Be Beryllium 9.0122 (2 2)	5 B Boron 10.811 (3 2)	6 C Carbon 12.01115 (4 2)	7 N Nitrogen 14.0067 (5 2)	8 O Oxygen 15.9994 (6 2)	9 F Fluorine 18.9984 (7 2)	10 Ne Neon 20.183 (8 2)	
	11 Na Sodium 22.9898 (1 8 2)	12 Mg Magnesium 24.312 (2 8 2)	13 Al Aluminium 26.9815 (3 8 2)	14 Si Silicon 28.086 (4 8 2)	15 P Phosphorus 30.9738 (5 8 2)	16 S Sulphur 32.064 (6 8 2)	17 Cl Chlorine 35.453 (7 8 2)	18 A Argon 39.948 (8 8 2)	
	19 K Potassium 39.102 (1 8 8 2)	20 Ca Calcium 40.08 (2 8 8 2)	21 Sc Scandium 44.956 (2 9 8 2)	22 Ti Titanium 47.90 (2 10 8 2)	23 V Vanadium 50.942 (2 11 8 2)	24 Cr Chromium 51.996 (1 13 8 2)	25 Mn Manganese 54.9381 (2 13 8 2)		26 Fe Iron 55.847 (2 14 8 2); 27 Co Cobalt 58.9332 (2 15 8 2); 28 Ni Nickel 58.71 (2 16 8 2)
	29 Cu Copper 63.54 (1 18 8 2)	30 Zn Zinc 65.37 (2 18 8 2)	31 Ga Gallium 69.72 (3 18 8 2)	32 Ge Germanium 72.59 (4 18 8 2)	33 As Arsenic 74.9216 (5 18 8 2)	34 Se Selenium 78.96 (6 18 8 2)	35 Br Bromine 79.909 (7 18 8 2)	36 Kr Krypton 83.80 (8 18 8 2)	
	37 Rb Rubidium 85.47 (1 8 18 8 2)	38 Sr Strontium 87.62 (2 8 18 8 2)	39 Y Yttrium 88.905 (2 9 18 8 2)	40 Zr Zirconium 91.22 (2 10 18 8 2)	41 Nb Niobium 92.906 (1 12 18 8 2)	42 Mo Molybdenum 95.94 (1 13 18 8 2)	43 Tc Technetium [99] (2 13 18 8 2)		44 Ru Ruthenium 101.07 (1 15 18 8 2); 45 Rh Rhodium 102.905 (1 16 18 8 2); 46 Pd Palladium 106.4 (0 18 18 8 2)
	47 Ag Silver 107.870 (1 18 18 8 2)	48 Cd Cadmium 112.40 (2 18 18 8 2)	49 In Indium 114.82 (3 18 18 8 2)	50 Sn Tin 118.69 (4 18 18 8 2)	51 Sb Antimony 121.75 (5 18 18 8 2)	52 Te Tellurium 127.60 (6 18 18 8 2)	53 I Iodine 126.9044 (7 18 18 8 2)	54 Xe Xenon 131.30 (8 18 18 8 2)	
	55 Cs Cesium 132.905 (1 8 18 18 8 2)	56 Ba Barium 137.34 (2 8 18 18 8 2)	57 La* Lanthanum 138.91 (2 9 18 18 8 2)	72 Hf Hafnium 178.49 (2 10 32 18 8 2)	73 Ta Tantalum 180.948 (2 11 32 18 8 2)	74 W Tungsten 183.85 (2 12 32 18 8 2)	75 Re Rhenium 186.2 (2 13 32 18 8 2)		76 Os Osmium 190.2 (2 14 32 18 8 2); 77 Ir Iridium 192.2 (2 15 32 18 8 2); 78 Pt Platinum 195.09 (1 17 32 18 8 2)
	79 Au Gold 196.967 (1 18 32 18 8 2)	80 Hg Mercury 200.59 (2 18 32 18 8 2)	81 Tl Thallium 204.37 (3 18 32 18 8 2)	82 Pb Lead 207.19 (4 18 32 18 8 2)	83 Bi Bismuth 208.980 (5 18 32 18 8 2)	84 Po Polonium [209] (6 18 32 18 8 2)	85 At Astatine [210] (7 18 32 18 8 2)	86 Rn Radon [222] (8 18 32 18 8 2)	
	87 Fr Francium [223] (1 8 18 32 18 8 2)	88 Ra Radium [226] (2 8 18 32 18 8 2)	89 Ac** Actinium [227] (2 9 18 32 18 8 2)	104 (2 10 32 32 18 8 2)					

*LANTHANIDES

Ce ...erium ...0.12	59 Pr Praseodymium 140.907 (2 8 21 18 8 2)	60 Nd Neodymium 144.24 (2 8 22 18 8 2)	61 Pm Promethium [145] (2 8 23 18 8 2)	62 Sm Samarium 150.35 (2 8 24 18 8 2)	63 Eu Europium 151.96 (2 8 25 18 8 2)	64 Gd Gadolinium 157.25 (2 9 25 18 8 2)	65 Tb Terbium 158.924 (2 8 27 18 8 2)	66 Dy Dysprosium 162.50 (2 8 28 18 8 2)	67 Ho Holmium 164.930 (2 8 29 18 8 2)	68 Er Erbium 167.26 (2 8 30 18 8 2)	69 Tm Thulium 168.934 (2 8 31 18 8 2)	70 Yb Ytterbium 173.04 (2 8 32 18 8 2)	71 Lu Lutetium 175.97 (2 9 32 18 8 2)

**ACTINIDES

...Th ...horium ...32.038	91 Pa Protactinium [231] (2 9 20 32 18 8 2)	92 U Uranium 238.03 (2 9 21 32 18 8 2)	93 Np Neptunium [237] (2 8 23 32 18 8 2)	94 Pu Plutonium [244] (2 8 24 32 18 8 2)	95 Am Americium [243] (2 8 25 32 18 8 2)	96 Cm Curium [247] (2 9 25 32 18 8 2)	97 Bk Berkelium [247] (2 8 27 32 18 8 2)	98 Cf Californium [249] (2 8 28 32 18 8 2)	99 Es Einsteinium [254] (2 8 29 32 18 8 2)	100 Fm Fermium [253] (2 8 30 32 18 8 2)	101 Md Mendelevium [256] (2 8 31 32 18 8 2)	102 [256] (2 8 32 32 18 8 2)	103 Lr Lawrenc... [257] (2 9 32 32 18 8 2)

2. ஹைட்ரஜன்
(Hydrogen)

ஹைட்ரஜன் ஆவர்த்தன அட்டவணையில் முதல் இடத்தை வகிக்கிறது; எல்லாத் தனிமங்களைக் காட்டிலும் இது மிக இலேசானது; மிக எளிய உள் அமைப்புடையது—இதன் அணுக்கருவில் ஒரே ஒரு புரோட்டான் உள்ளது. அணுக்கருவிற்கு வெளியே ஒரே ஓர் எலெக்ட்ரான் உள்ளது. இவ்வணு தன்னிடமுள்ள ஒரே எலெக்ட்ரானை இழந்து, ஹைட்ரஜன் அயனியாகிறது (H^+); பின்னது ஒரு புரோட்டான்தான். இவ்வியல்பில் ஹைட்ரஜன், எலெக்ட்ரானை இழக்கும் தன்மையுள்ள உலோகங்களின் இயல்பை ஒத்துள்ளது. இதற்கு எதிரிடையாக ஹைடிரஜன் அணு வெளியே இருந்து ஓர் எலெக்ட்ரானைப் பெற்று ஹைடிரைடு அயனியாகவும் (H^-) மாறும். இப்பண்பில், எலெக்ட்ரான்களை ஏற்றுக்கொள்ளும் அலோகங்களின் பண்பை ஒத்துள்ளது.

தோற்றம்: இவ்வாயு தனிம நிலையில் மிக அரிதாக வாயு மண்டலத்திலும், அதிக அளவில் எரிமலைகளிலிருந்து வெளிவரும் வாயுக்களிலும், நிலக்கரிச் சுரங்கங்களிலும், பெட்ரோலியக் கிணறுகளிலும் காணப்படுகிறது. சூரியனுள் உள்ள ஹைட்ரஜன் அணுக்கள் கருமாற்றம் அடைந்து ஹீலிய அணுக்களாக மாறும்பொழுது அளவிடற்கரிய ஆற்றலானது (energy) வெப்பமாகவும் ஒளியாகவும் கிடைக்கிறது. பூமியின் மேலோடு என்பது வளி மண்டலம், கடற்பகுதி, மற்றும் பூமியில் பத்து மைல் ஆழமுள்ள பகுதியாகும். பூமியின் மேலோட்டின் எடையில் 0·88% ஹைடிரஜனால் ஆனது. 100 கிராம் நீரில் 11·2 கிராம் ஹைடிரஜன் உள்ளது. மனித உடலின் எடையில் 10 சதவிகிதம் ஹைடிரஜனால் ஆனது. எல்லா ஜீவராசிகளிலும் ஆக்ஸிஜன், கார்பன், நைட்ரஜன், சல்பர் போன்ற தனிமங்களுடன் ஹைட்ரஜன் இணைந்து காணப்படுகிறது.

ஆவர்த்தன அட்டவணையில் ஹைட்ரஜனின் இடம் : ஹைட்ரஜனை ஆவர்த்தன அட்டவணையில் முதல் தொகுதியில் உள்ள கார உலோகக் குடும்பத்தில் சேர்ப்பதா அல்லது ஏழாம் தொகுதியில் உள்ள ஹாலஜன் குடும்பத்தில் சேர்ப்பதா என்பது இன்னும் விவாதத்திற்குரிய பிரச்சினையாகவே இருக்கிறது. ஹைட்ரஜனின் பண்புகள் முதல் பாராவில் காட்டியபடி உலோகப் பண்புகளையும், அலோகப் பண்புகளையும் பெற்றுள்ளன என்பதைக் கீழே விரிவாகக் காணலாம்.

கார உலோகங்களுடன் ஒப்புமை : ஹைடிரஜன் கார உலோகங்களைப் போல ஓரிணை திறனைக்கொண்டது; ஹாலஜன்களுடன் வினைப்பட்டு ஹாலைடுகளைத் தருகிறது; வெளி ஷெல்லில் ஒரே எலெக்ட்ரான் உள்ளது. $NaCl$ஐயும், HClஐயும் தனித்தனியே மின்னாற்பகுத்தால், சோடியத்தைப் போலவே ஹைட்ரஜனும் எதிர்மின் முனையை வந்தடைகிறது. எனினும் கார உலோக அணுக்கள் ஹைடிரஜன் அணுவைவிடப் பருமனில் பெரியவை; ஹைடிரஜன் அயனி (H^+)யில் எலெக்ட்ரான்களே இல்லாததால், அதன் குறுக்களவு மிக மிகச் சிறியது (0·00001 A). கார உலோக அணுவிலுள்ள வெளி ஷெல் எலெக்ட்ரானை மிகக் குறைந்த ஆற்றலைக் கொண்டு வெளியேற்றலாம். ஆனால், ஹைடிரஜன் அணுவை ஹைடிரஜன் அயனியாக்க மிகுந்த ஆற்றல் தேவை.

ஹாலஜன்களுடன் ஒப்புமை : ஹைடிரஜன் மூலக் கூறும் ஹாலஜன் மூலக் கூறுகளைப் போன்றே இரு அணுக்களைக் (diatomic) கொண்டது. இவ்விருவகை அணுக்களும் இவற்றிற்கு ஆவர்த்தன அட்டவணையில் அடுத்த இடத்திலுள்ள மந்த வாயுவின் நிலைத்த எலெக்ட்ரான் அமைப்பைப் பெற ஓர் எலெக்ட்ரானைச் சேர்த்துக் கொள்ளவேண்டும். சான்றாக, ஹைடிரஜன் அணு ஓர் எலெக்ட்ரானைச் சேர்த்துக்கொண்டு ஹைட்ரைடு அயனியாக மாறி ஹீலியத்தின் எலெக்ட்ரான் அமைப்பைப் பெறுகிறது. குளோரின் அணு இவ்வாறே குளோரைடு அயனியாக மாறி ஹீலிய அணுவின் அமைப்பைப் பெறுகிறது. கார உலோகங்களைப் போலத் திண்ம நிலையில் இல்லாது ஹைட்ரஜன், ஃபுளூரின், குளோரின் போன்று வாயு நிலையில் உள்ளது. இவ்விருவகைத் தனிமங்களின் சோடியச் சேர்மங்களான NaH-ம் $NaCl$-ம் ஒத்த அமைப்பையும் பண்புகளையும் பெற்றுள்ளன. மேலும் கரிமச் சேர்மங்களிலுள்ள (organic compounds) ஹைடிரஜன் அணுக்களைக் குளோரின் போன்ற ஹாலஜன்கள் பதிலீடு (substitute) செய்கின்றன. உருகிய சோடியம் ஹைடிரைடை மின்னாற் பகுத்தால், (உருகிய $NaCl$ஐப் போன்றே) ஹைடிரஜன் நேர்மின் முனையில் வெளியேற்றப்படுகிறது.

ஆகையால் ஹைடிரஜனை முதல் தொகுதியிலோ அல்லது ஏழாம் தொகுதியிலோ வைப்பது சரியல்ல; இதன் சிறப்புப் பண்புகளுக்கேற்ப

இதற்கு எந்தத் தொகுதியிலும் சேராத தனி இடம் கொடுப்பதே சாலச் சிறந்தது என்று கருதப்படுகிறது.

சிறு அளவில் ஹைட்ரஜன் தயாரித்தல் : சில உலோகங்கள் (Na, K, Ca, Mg, Fe, Zn, Al) நீருடனோ அல்லது நீராவியுடனோ அல்லது நீர்த்த அமிலங்கள் காரக் கரைசல்களுடனோ, சாதாரண அல்லது மிகையான வெப்ப நிலைகளில் வினைப்பட்டு இவ்வாயுவைத் தருகின்றன ; சிலிகன் (Si) என்னும் அலோகம் காரக் கரைசல்களுடன் செயல்பட்டு ஹைட்ரஜனைக் கொடுக்கிறது. சில உலோக ஹைடிரைடு களை நீருடன் சேர்த்தால் இவ்வாயு கிடைக்கிறது.

$$2Na+2H_2O \rightarrow 2NaOH+H_2$$

$$3Fe+4H_2O \xrightarrow{\Delta} Fe_3O_4+4H_2$$ (நீராவியுடன்)

$$Zn+H_2SO_4 \rightarrow ZnSO_4+H_2$$

$$Zn+2KOH \rightarrow H_2+K_2ZnO_2$$ (பொட்டாஸியம் சிங்கேட்டு)

$$Sn+2NaOH+H_2O \rightarrow 2H_2+Na_2SnO_3$$ (சோடியம் ஸ்டான்னேட்டு)

$$2Al+2NaOH+2H_2O \rightarrow 2NaAlO_2+3H_2$$ (சோடியம் அலுமினேட்டு)

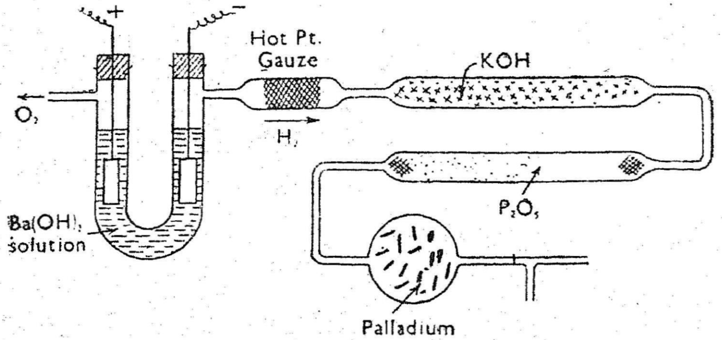
$$Si+2NaOH+H_2O \rightarrow 2H_2+Na_2SiO_3$$ (சோடியம் சிலிகேட்டு)

CaH_2 (கால்ஸியம் ஹைடிரைடு) $+2H_2O \rightarrow Ca(OH)_2+2H_2$

தூய்மைப்படுத்துதல் : (a) மேற்கண்ட முறைகளில் பெறப்படும் ஹைட்ரஜன் வாயுவில் H_2S, PH_3 (பாஸ்ஃபீன்), AsH_3 (ஆர்ஸீன்), SO_2, நைட்ரஜன் ஆக்ஸைடுகள் முதலான மாசுகள் (impurities) உள்ளன ; இவற்றை நீக்கக் கீழேகண்ட வரிசைப்படி மாசுள்ள வாயு வைப் பல காரணிகளூடே (reagents) செலுத்தவேண்டும். தெவிட்டிய $KMnO_4$ கரைசலினூடும், பிறகு 10% சில்வர் நைட்டிரேட்டுக் கரைசலி னூடும் அதன் பின்னர் குரோமஸ் குளோரைடு கரைசலினூடும் செலுத்திப் பெறப்படும் வாயுவை நீரற்ற $CaCl_2$, $NaOH$ அல்லது P_2O_5 ஆகியவைகளில் ஒன்றின் ஊடே செலுத்தி உலர்த்தவேண்டும். இவ்வாறு நீரற்ற தூய ஹைட்ரஜன் வாயுவை மாசுகள் உள்ள வாயுவி லிருந்து தயார் செய்யலாம். (b) பெல்லாடியம் என்ற உலோகத்தில் மாசுள்ள வாயுவைச் செலுத்தினால், தூய ஹைட்ரஜன் வாயுவை மட்டுமே இவ்வுலோகம் பரப்புக் கவர்ச்சி (adsorb) செய்யும் ; எஞ்சிய மாசு வாயுக்களை பம்புகளால் வெளியேற்றிவிடலாம். பிறகு ஹைட்ரஜ னில் பரப்பு ஊன்றுகை பெற்ற பெல்லாடியத்தைச் (palladium) சூடேற்ற, தூய ஹைட்ரஜன் கிடைக்கிறது.

தூய வாயுவைச் சோதனைச்சாலையில் பெறும் வழி : படத்தில் காட்டிய சாதனத்தைக்கொண்டு, வெதுவெதுப்பான வெப்பநிலையில்

உள்ள அடர் பேரியம் ஹைடிராக்ஸைடுக் கரைசலை பைரக்ஸ் (pyrex) கண்ணுடியால் செய்த U வடிவக் குழாயில் எடுத்துக்கொள்ளவும். நிக்கல் மின் முனைகளினூடே மின்சாரத்தைச் செலுத்தி, எதிர்மின் முனையிலிருந்து (cathode) ஹைட்ரஜனைப் பெறலாம். இவ்வாயுவில் உள்ள சிறிதளவு ஆக்ஸிஜனைச் சூடான பிளாட்டினக் கம்பிவலையினூடே



படம் 2.

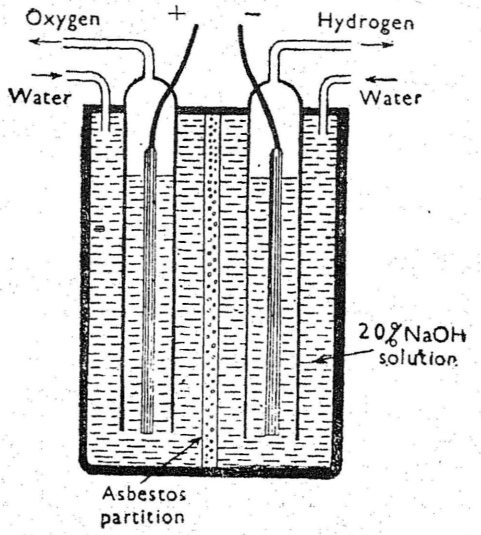
செலுத்தினால், அது நீராக மாறிவிடும். இறுதியில் நீரேறிய வாயுவை KOH கரைசல் மற்றும் P_2O_5 ஊடே செலுத்தி உலர்ந்த தூய ஹைட்ரஜன் தயாரிக்கப்படுகிறது. இதிலும்கூட ஏதாவது நைட்ரஜன் வாயு கலந்திருந்தால் முற்கூறியபடி பெல்லாடிய உலோகத்தைக் கொண்டு இம் மாசை அகற்றிவிடலாம்.

பெருவாரியாக வாணிப முறையில் நைட்ரஜனைத் தயாரித்தல்

நீரையோ, நீராவியையோ அல்லது பெட்ரோலிய ஹைட்ரோ கார்பன்களையோ உபயோகப்படுத்தி வியாபார ரீதியில் இவ்வாயு உற்பத்தி செய்யப்படுகிறது; மேலும் மின்பகுப்பு முறையில் சோடியம் ஹைடிராக்ஸைடு உற்பத்தி செய்யும்போது உடன் விளைவாகக் (byeproduct) கிடைக்கிறது (சோடியம் ஹைடிராக்ஸைடு பகுதியைப் பார்க்கவும்).

(a) நீர் மின்பகுப்பு (Electrolysis of Water): தூய நீர் மின் கடத்தியன்று. $2H_2O \xrightarrow{\text{மின்சாரம்}} 2H_2 + O_2 \; \Delta H = +135$ கிலோ காலரிகள் இவ்வினையில் ஆற்றல் தேவைப்படுகிறது; இவ்வாற்றலை (energy)

மின்சாரத்தின் மூலம் கொடுக்கிருர்கள். மின்சாரம் அதிகமாக இம் முறையில் தேவைப்படுவதால், மின்சக்தி எளிதில் விலை குறைவாக உற்பத்தி செய்யப்படும் இடங்களில்தான் இம்முறை பயன்படும். 20% $NaOH$ கரைசலை மின்பகுபொருளாகவும் (electrolyte) நிக்கலை மின்



படம் 3.

முனைகளாகவும் எதிர், நேர் மின்முனைகளை நுண் துளைமலி கல்நார் விதானத்தால் (porous asbestos diaphragm) பிரித்துள்ள அமைப் பையும் கொண்டது. இங்குப் பயன்படும் மின்கலம் (electrolytic cell). இங்கு நிகழும் வினைகள் பின்வருமாறு:

நேர் மின்முனையில்: $4(OH)^- \rightarrow O_2\uparrow + 2H_2O + 4e^-$

எதிர் மின்முனையில்: $2e^- + 2H_2O \rightarrow H_2\uparrow + 2(OH)^-$

நிகர வினை (net reaction): $2H_2O \rightarrow 2H_2\uparrow + O_2\uparrow$

இங்குக் கிடைக்கும் வாயு 99·8% தூய்மையானது; மிகப்பயனுள்ள தூய ஆக்ஸிஜன் வாயு உடன் விளைவாகக் கிடைக்கிறது.

(b) இரும்பு-நீராவி அல்லது லேன் முறை (Lane Process): இம்முறையில் சுமார் 900° வரை சூடேற்றப்பட்ட இரும்பு அரப் பொடியின் மேல் மிகை வெப்பநிலையில் உள்ள நீராவியை வினைப் படுத்தினுல் டிரைஃபெரிக் டெட்ராக்ஸைடும் ஹைட்ரஜனும் கிடைக்

கிறது. அரைமணி நேரத்திற்குப் பிறகு Fe_3O_4ஐ நீர்வாயுவால் ($CO+H_2$ கலவை) ஒடுக்கவேண்டும். இந்த இருவினைகளும் அடுத் தடுத்து நிகழும்படி செய்கிறார்கள். ஒவ்வொரு வினையும் தோராயமாக 30 நிமிடங்கள் வரை நிகழ்கின்றன.

$$3Fe+4H_2O \overset{900°}{\rightleftharpoons} Fe_3O_4+4H_2+38{\cdot}4 \text{ கிலோ கலோரிகள்}$$

இது வெப்பம்கவர் மீள்வினை (endothermic reversible reaction).

$$2Fe_3O_4+4H_2+4CO \rightarrow 6Fe+4H_2O+4CO_2\uparrow$$

நீர்வாயுவிலிருந்து சுற்று வழியாக (indirect method) ஹைட் ரஜனைப் பெறும் முறை இது.

(c) நீர்வாயு அல்லது பாஸ்ச் (Bosch) முறை: ஒரு பங்கு பருமன் நீர்வாயுவும் மூன்று பங்கு கொதிநீராவியையும் 500° வெப்ப நிலையில் வினைப்படுத்தினால் நீராவி நீர்வாயுவில் உள்ள COஐ CO_2 ஆக ஆக்ஸிஜனேற்றமடையச் செய்கிறது; இவ்வினையில் Fe_2O_3 வினைவேக மாற்றியாகவும் (Catalyst) Cr_2O_3 தூண்டியாகவும் (promoter) செயல்படுகிறது. (a) CO_2ஐ 25 காற்றழுத்தத்தில் (atmosphere pressure) நீரால் அகற்றுகிறார்கள்; சிறிதளவுள்ள நச்சுத்தன்மையான கார்பன் மோனாக்ஸைடு 200 காற்றழுத்தத்தில் அம்மோனியா கலந்த குப்ரஸ் குளோரைடு கரைசலினூடே செலுத்தி நீக்கப்படுகிறது. (b) நீர்வாயுவை அதிக அளவு ஹைட்ரஜனுடன் கலந்து ஒரு பங்கு பருமன் COவும் மூன்று பங்கு ஹைட்ரஜன் வாயுவும் இருக்கும்படி செய்து சூடேற்றி Fe அல்லது Ni வேகமாற்றியின் மீது செலுத்தி COஐ மீதேன் வாயுவாக (CH_4) மாற்றிவிடலாம். (c) நீர்வாயுவில் உள்ள COஐ மூன்றும் முறையில் $-200°$ வரையில் குளிர்வித்து COஐ திரவமாக மாற்றிப் பிரித்தெடுக்கலாம். COவின் கொதிநிலை $-191{\cdot}5°$; H-ன் கொதிநிலை $-253°$.

நீராவியை வெண்சூட்டிலுள்ள (1000°) சுட்ட கரியின் (coke) மேல் செலுத்தினால் சமபங்கு பருமனுள்ள CO மற்றும் H_2 வாயுக் கலவை கிடைக்கும். இக்கலவையை நீர்வாயு (water gas) என்பர்.

$$C+H_2O \xrightarrow{1000°} H_2\uparrow + CO\uparrow - 29 \text{ கிலோ கலோரிகள்}$$

$$CO+H_2O \overset{500°}{\rightleftharpoons} CO_2+H_2$$

$$CO+3H_2 \xrightarrow{\triangle} CH_4+H_2O$$

இம்முறையில் ஹைட்ரஜனை உண்டாக்கி அம்மோனியாவைச் செயற்கை முறையில் வியாபார ரீதியில் தயார் செய்கிறார்கள்.

(d) **இயற்கை வாயு (Natural Gas) முறை:** பெட்ரோலியக் கிணறுகளிலிருந்து கிடைக்கும் ஹைடிரோகார்பன் வாயுக்களைக் கொதி நீராவியுடன் (steam) 900°இல் வேகமாற்றியின் முன்னிலையில் (Fe or $CO+Al_2O_3$) வினைப்படுத்தி CO_2+H_2 கலவையைப் பெறுகிருர்கள்; முன்சொன்ன பாஸ்ச் முறைப்படி இக்கலவையிலிருந்து CO_2 நீக்கப்படுகிறது

$$CH_4+2H_2O \rightarrow 4H_2+CO_2$$

மற்ருெரு முறையில் ஹைட்ரோ கார்பன் வாயு + கொதிநீராவி + வேண்டிய அளவு O_2 முதலியவற்றை 1000° இல் சூடேற்ற CO, CO_2, H_2 வாயுக்கள் கிடைக்கின்றன. இவற்றை பாஸ்ச் முறையில் கூறியவாறு தனித்தனியே பிரித்தெடுத்துவிடலாம்.

$$12CH_4+5H_2O+5[O_2] \rightarrow 29H_2+9CO+3CO_2+20 \text{ கிலோ கலோரிகள்}$$

(e) மேலும் ஹைடிரோ கார்பன் வாயுக்களை வெப்ப முறையில் பிளந்தும் (thermal cracking) (f) 90% உள்ள ஃபெர்ரோ சிலிகனை (ferrosilican) 20% $NaOH$ கரைசலை 80° வினைப்படுத்தியும் பெறலாம். கடைசி முறையில் மிக அவசரமாக இவ்வாயுவை யுத்தகளங்களிலும் உண்டாக்கலாம்.

பண்புகள்

பௌதிகப் பண்புகள்: இந்நிறமற்ற, மணமற்ற, சுவையற்ற வாயு வெளிறிய நீல நிறத்துடன் எரிகிறது; இது இரண்டு அணுக்களை சக பிணைப்பால் கட்டுண்ட மூலக்கூறு. ஒரு கிராம் மூலக்கூறு வாயுவை அணுக்களாகச் சிதைக்க 103 கிலோ கலோரி ஆற்றல் தேவை; வேறு வகையாக நோக்குமிடத்து இரண்டு கிராம் எடையுள்ள ஹைட்ரஜன் அணுக்கள் இணையும்போது இவ்வாற்றல் வெளிப்படுகிறது.

$$H_2 \rightleftharpoons 2H - 103 \text{ கி. கலோரி}$$

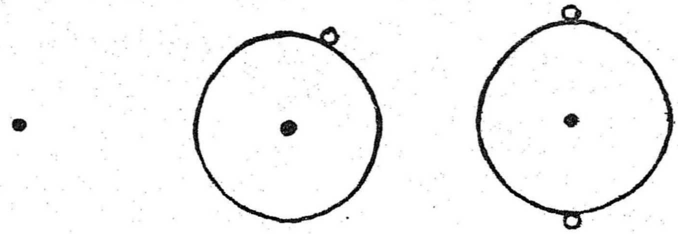
எல்லா வாயுக்களைக் காட்டிலும் மிக இலேசானது (மிகக் குறைந்த ஒப்பு அடர்த்தி கொண்டுள்ளது); ஆகையால் இவ்வாயு மிக விரைவில் ஊடுருவிப் பரவும் (diffuse) தன்மையது. காற்றைக் காட்டிலும் இவ்வாயு $\frac{1}{14}$ பங்கு ஒப்பு அடர்த்தி குறைந்தது. ஹைட்ரஜன் எரியும் தன்மை உடையதாக இருப்பினும்கூட, தற்காலத்திலும் ஹைட்ரஜன் நிரப்பிய பலூன்களைத் தட்பவெப்ப நிலைகளையும், புயல்களையும் அறிய விண்ணில் அனுப்பி ஆராய்ச்சி செய்கிருர்கள். இவ்வாயுவின் உருகு நிலையும் (−259°) கொதிநிலையும் (−253°) மிகக் குறைவு. 2 க.செ.மீ. வாயு 100 க.செ.மீ. நீரில் கரைகிறது. ஆனல், ஆல்கஹாலில் நீரைவிட 4 மடங்கு ஹைட்ரஜன் கரைகிறது. இவ்வாயு மிகச் சிறந்த வெப்பக் கடத்தி; மேலும் இது மிகவும் எளிதில் ஊடுருவிப் பரவும். ஆகையால் சூடேற்றப்பட்ட பொருளைக் காற்றில் சூடாற்றுவதைவிட ஹைட்ரஜனில்

$\frac{1}{6}$ காலத்தில் சூட்டைக் குறைக்கலாம். பிளாட்டினம் பிளாக் (platinum black) 502, கடற்பஞ்சு போன்ற பிளாட்டினம் 49, தங்கம் 46, இரும்பு, நிக்கல் 16, தாமிரம் 4·5 மடங்கு ஹைட்ரஜனை உட்கவர்கிறது (occludes). இவ்வாறு சில உலோகங்களில் இவ்வாயு உட்கவரப்படும் போது பின்வரும் வினைகள் நிகழ்கின்றன : வாயு உலோகத்தில் நுழைந்த வுடன் ஹைட்ரஜன் அணுக்களாகச் சிதைகிறது ; பிறகு இவ்வுலோகங் களில் உள்ள இடைவெளிகளினூடே புகுந்து அதன் கூட்டின் அமைப்பை (lattice) விரிவடையவோ அல்லது முழுதும் மாற்றவோ செய்யும். இதை ஹைட்ரஜனுல் நொருங்கச் செய்தல் அல்லது பொடியாகச் செய்தல் (hydrogen embrittement) என்பர். இவ் வினை நிகழ்வதால் ஹைட்ரஜனைப் பல உலோகக் கலன்களில் கையாள முடிவதில்லை.

ஹைட்ரஜன் பிணைப்பு (Hydrogen Bond): பொட்டாஸியம் ஹைட்ரஜன் ஃபுளுரைடு (KHF_2) போன்ற சேர்மங்களில் ஹைட்ரஜன் அணு இரண்டு சிறிய அளவுள்ள எதிர் மின்னேற்ற இயல்புடைய அணுக்களுக்கு (F, O, N) இடையில் பாலம்போல இணைக்கப்பட் டுள்ளது. சான்ருக KHF_2 சேர்மத்தில், K^+ என்ற அயனியும் $[FHF]^-$ என்ற அயனியும் உள்ளதாகக் கண்டுள்ளனர். இங்கு ஈற்றில் உள்ள இரண்டு ஃபுளுரோரின் அணுக்களிடையே ஹைட்ரஜன் பாலம்போல் அமைந்துள்ளது; ஒரு புரோட்டான் (அதாவது ஹைட்ரஜன் அயனி, H^+) இரண்டு அணுக்களுக்கு இடையே (F, O, N போன்ற அளவில் மிகச் சிறியதும் மிகையான எதிர் மின்னேற்றமுள்ளதுமான தனிம அணுக்களுக்கு) அமைந்திருக்கும் இணைப்பை ஹைட்ரஜன் பிணைப்பு (Hydrogen bond) என்பர். இவ் வகைப் பிணைப்பு நீர், ஹைட்ரஜன் ஃபுளுரைடு போன்ற சேர்மங்களில் நிலவியுள்ளதால் அவை பல மூலக்கூறுகள் உள்ள கட்டுகளாக (aggregates) $(H_2O)_n$, $(HF)_6$ உள்ளன. ஆகையால் இவற்றின் கொதி வெப்ப நிலைகள் உயர்ந்ததாக உள்ளன.

வேதியப் பண்புகள் : ஹைட்ரஜன் அணு அதன் ஒரே எலெக்ட் ரானை இழந்து நேர்மின்னேற்றமுடைய அயனியாகச் (அதாவது எதிர் அயனியாக, Cation) செயல்படுகிறது ; H^+ எதிர்மின் முனையை நோக்கிச் செல்வதால் இதை எதிர் அயனி என்பர். இவ்வினை அதனுடைய உலோகத்தை ஒத்த பண்பினைக் காட்டுகிறது. இதற்கு முரணுக ஹைட்ரஜன் அணு வேறு பொருள்களிலிருந்து ஓர் எலெக்ட் ரானை ஈர்த்து, ஹைட்ரைடு (H^-, hydride) அயனியாகிறது. பின்னது எதிர்மின்னேற்றமுடைய நேர் அயனி (anion). உலோக ஹைடிரைடு சேர்மங்கள் நீரிலும் காற்றிலும் நிலையில்லாது சிதைவுறு வதால், இவைகள் சாதாரணப் புழக்கத்தில் இல்லை. இவ்வினைகளில் ஹைட்ரஜன் அலோகப் பண்புகளைக் காட்டுகிறது.

(a) ஹைட்ரஜன் எதிர் அயனி அதாவது புரோட்டான்; (b) ஹைட்ரஜன் அணு; (c) ஹைட்ரைடு அயனி—என்ற மூன்றும் பருமனில் மிக்க ஏற்றத் தாழ்வுடையன :



புரோட்டான் — விட்டம் = 0·00001 A — $[H]^+$

ஹைட்ரஜன் அணு — விட்டம் = 1Å — $[H]$

ஹைட்ரைடு அயனி — $[H]^-$

ஹைட்ரஜன் N, S ஹாலஜன்கள் முதலிய அலோகங்களுடன் பல்வேறு சூழ்நிலைகளில் வினைப்பட்டு NH_3, H_2S, HX போன்ற அலோக ஹைடிரைடுகளைக் கொடுக்கிறது.

இவ்வாயு Na, Ca போன்ற உலோகங்களுடன் இணைந்து உலோக ஹைடிரைடுகளைத் (NaH, CaH_2) தருகிறது. இவை நீருடன் இணைந்து ஹைட்ரஜனை விலக்குகின்றன.

$$Ca\,H_2 + 2H_2O \rightarrow Ca\,(OH)_2 + 2H_2$$

சாதாரண வெப்ப நிலையில் ஹைட்ரஜன் மூலக்கூறு சிறிது மந்த குணமுள்ளது. நேராக ஃபுளூரினுடனும், சூரிய ஒளியில் குளோரினுடனும், பற்றவைக்கும்பொழுது ஆக்ஸிஜனுடனும் ஹைட்ரஜன் இணைகிறது.

மிகை வெப்பநிலையில் இது சிறந்த ஒடுக்கியாகப் பயன்படுகிறது—உலோக ஆக்ஸைடுகளை உலோகங்களாக ஒடுக்குகிறது (reduces).

$$Fe_3O_4 + 4H_2 \rightarrow 3Fe + 4H_2O$$

$$CuO + H_2 \rightarrow Cu + H_2O$$

தெவிட்டாத கரிமச் சேர்மங்களுடன் (unsaturated organic compounds) ஹைட்ரஜன் இணைந்து தெவிட்டிய சேர்மங்களைத் தருகிறது.

$$C_2H_4 + H_2 \xrightarrow[200^\circ]{Ni} C_2H_6$$

எதிலீன் (ethylene) — ஈதேன் (ethane)

இவ்வகை ஹைட்ரஜனேற்றத்தினால் (hydrogenation), சுத்தம் செய்து நிறம் நீக்கிய (refined oils) தாவர எண்ணெய்கள் தாவர நெய்யாக (vegetable ghee, வனஸ்பதி) மாற்றம் செய்யப்படுகின்றன.

பயன்கள்: (1) ஹைடிரஜனை ஹேபர் முறைப்படி நைட்ரஜனுடன் வினைப்படுத்தி அம்மோனியா பெருவாரியாகத் தயாரிக்கப்படுகிறது; பின்னதை நைட்ரிக் அமிலம், செயற்கை உரங்கள் மற்றும் வெடி பொருள்கள் (explosives) முதலியன தயாரிக்கப் பயன்படுத்துகிறார்கள்.

(2) பெர்ஜியஸ் (Bergius) முறையில் நிலக்கரியை இவ்வாயுவுடன் வினைப்படுத்திப் பெட்ரோலிய வகை எண்ணெய்களைச் செயற்கை முறையில் தயாரிக்கிறார்கள்.

(3) உலோகங்களை எளிதில் வெட்டவும், இணைக்கவும் ஆக்ஸிஜனும் ஹைடிரஜனும் சேர்ந்த ஆக்ஸி-ஹைடிரஜன் சுவாலையைப் பயன் படுத்துகிறார்கள். இது 2500° வரை வெப்பநிலையைக் கொடுக்கிறது.

(4) தாவரம் மற்றும் விலங்கு எண்ணெய்களை நெய் போன்ற (Vanaspathi) திண்மக் கொழுப்புகளாக மாற்றுவதற்கு ஹைடிரஜன் பயன்படுகிறது. இவ்வகைக் கொழுப்புகள் உணவுப் பொருளாகவும், சோப் செய்யவும் உபயோகப்படுகின்றன.

(5) செயற்கை முறையில் மெதில் ஆல்கஹால் தயாரிக்கவும், உலோகவியலில் டங்ஸ்டன் ஆக்ஸைடு போன்ற ஆக்ஸைடுகளை ஒடுக்கி உலோகங்களைப் பெறவும் இவ்வாயு உதவுகிறது.

(6) ஃபுளூரினை இவ்வாயுவில் எரித்தால் 4500° வெப்பநிலை கிடைக்கிறது. இவ்வெப்பநிலை அதிக உருகுநிலையுடைய உலோகங்களை உருக்கப் பயன்படுகிறது.

ஹைட்ரஜனின் வகைகள்
(Type of Hydrogen)

(a) **பிறவிநிலை ஹைட்ரஜன்** (Nascent hydrogen): வேதியியல் வினைகளில் இவ்வாறு தோன்றும்பொழுது சாதாரண மூலக்கூறு ஹைட்ரஜனைவிட (molecular hydrogen) வீரியமுள்ளதாக உள்ளது. எடுத்துக்காட்டாக, நீர்த்த H_2SO_4 கலந்த ஃபெர்ரிக் குளோரைடு கரைசலினுள் ஜிங்க் துகள்களைப் போட்டால், கரைசல் ஃபெர்ரஸ் குளோரைடாக மாறுகிறது; ஆனால், ஃபெர்ரிக் குளோரைடு கரைசலினூடே கிப் சாதனத்திலிருந்து பெறப்படும் ஹைடிரஜன் மூலக்கூறுகள்

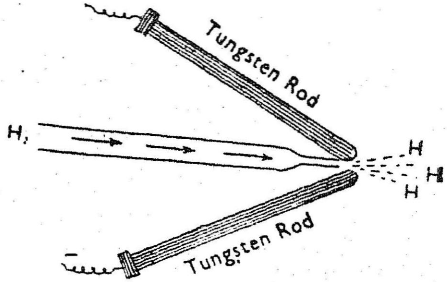
கொண்ட வாயுவைச் செலுத்தினால் எந்த மாற்றமும் நிகழ்வதில்லை. (a) டின்னும் நீர்த்த HCl-ம் அல்லது இரும்பும் மிக நீர்த்த HCl-ம் கொண்ட கலவையில் தோன்றும் ஹைடிரஜனால் ஆரமாடிக் நைட்ரோ சேர்மங்கள் (aromatic nitro compounds) அமினோ சேர்மங்களாக ஒடுக்கப்படுகின்றன ; (b) ஆல்கைல் சையனைடுகளை (alkyl cyanides) ஓரிணைய அமீன்களாக (primary amines) ஒடுக்கிப் பெற, சோடிய உலோகமும் தனி ஆல்கஹாலும் பயன்படுத்தப்படுகின்றன ; (c) ஜிங்க்-காப்பர் இணையும் ஆல்கஹாலும் வினைபுரிந்து ஆல்கைல் ஹாலைடுகளை (alkyl halides) ஆல்கேன்களாக (alkanes) மாற்றுகின்றன. மேற்கண்ட வினைகளில் பிறவிநிலை ஹைடிரஜன் வீரியத்துடன் செயல்படுவதைக் காணலாம். ஆனால், பிறவிநிலை ஹைடிரஜனின் தன்மையைப் பற்றியோ அல்லது அது செயல்படும் வினைவழி முறையைப் பற்றியோ (reaction mechanism) இன்னும் திட்டவட்டமாக அறியமுடியவில்லை.

ஜிங்கும் அமிலமும் தரும் ஹைடிரஜன் குளோரேட்டுகளைக் குளோரைடுகளாக ஒடுக்கும். ஆனால், சோடிய ரசக் கலவையும் நீரும் கலந்ததனால் தோன்றும் ஹைடிரஜன் இவ்வொடுக்கத்தை நிகழ்த்தாது. லெட்டு எதிர்மின் முனையிலிருந்து வெளிவரும் ஹைடிரஜன் சில்வர் எதிர்மின் முனையிலிருந்து வெளிப்படும் ஹைடிரஜனைக் காட்டிலும் வீரியம் மிக்கது. ஹைடிரஜன் அணுக்கள் பிறவிநிலையில் தோன்றுவதால், இவ்வகை வாயு மிகையான வீரியம் உள்ளதாகப் பலரால் கருதப்படுகிறது ; மேலும் இவ்வகை ஹைடிரஜனின் ஒடுக்கத் தன்மையின் வீரியத்தில் வித்தியாசம் இருப்பதை மேற்சொன்ன வினைகள் தெளிவாகக் காட்டுகின்றன. இதற்குக் காரணம் இவை தோன்றும் வேதிய வினைகளில் வேதிய ஆற்றலில் காணப்படும் வித்தியாசங்களே.

(b) **அணுநிலை (atomic) ஹைட்ரஜன் :** இந்நிலையிலுள்ள ஹைடிரஜனைப் பின்வருமாறு பெறலாம் ; (a) மின்சாரத்தினால் 2500° வரை சூடேற்றப்பட்ட டங்ஸ்டன், பிளாட்டினம் போன்ற உலோகங்களைக் குறைந்த அழுத்தமுள்ள (0·01 மி.மீ.) ஹைடிரஜனில் வைக்க, அணுநிலை ஹைடிரஜன் கிடைக்கிறது ; (b) குறைந்த அழுத்தமுள்ள ஹைடிரஜனின் ஊடே மிக்க மின்அழுத்தமுள்ள மின்சாரத்தைப் பாய்ச்சினால் இவ்வகை ஹைடிரஜன் கிடைக்கும் ; (c) நவீன முறைகளில் தனியான ஹைட்ரஜனுக்குப் பதிலாக நியான் வாயுவும் ஹைடிரஜன் வாயுவும் 20 மி.மீ. அழுத்தத்தில் மின்சாரப் பாய்ச்சலுக்கு உட்படுத்தப்படுகின்றன.

பண்புகள் : அணுநிலை ஹைடிரஜன் நிலையற்றது. இதன் அரை வாழ்வுக்காலம் (half-life period) 0·3 செகண்டு. ஆனால், இவ்

வாழ்வுக்காலம் குறைந்த ஹைடிரஜன் அழுத்த நிலையில் நீடிக்கும். அணுக்கள் இணைந்து ஹைடிரஜன் மூலக்கூறு ஆகும்பொழுது வெப்பம் மிகையாக வெளிப்படுகிறது. இதை அணுநிலை ஹைட்ரஜன் வெப்ப சாதனத்தில் (atomic hydrogen torch) பயன்படுத்துகிறார்கள்.



படம் 4.

W, Mo, Pt, ThO_2 போன்ற பொருள்களின் மேல் ஹைடிரஜன் படும்பொழுது அவை மிகவும் விரைவில் இணைந்து, அதிக வெப்பத்தை உண்டாக்கி இப்பொருள்களுக்கு வெண்சுடர் நிலையைக் கொடுக்கும்.

$$H+H \rightarrow H_2+102{\cdot}8 \text{ கி. கலோரிகள்}$$

$$2H_2+O_2 \rightarrow 2H_2O+136{\cdot}8 \text{ கி. கலோரிகள்}$$

மேற்கண்ட சமன்பாடுகளில் காட்டியபடி ஹைட்ரஜன் அணுக்கள் இணையும்போதும், இணைந்த ஹைட்ரஜன் மூலக்கூறு ஆக்ஸிஜனுடன் வினைப்படும்போதும் மிகையான வெப்பம் வெளிப்படுகிறது. அப்பொழுது அடையும் வெப்பநிலை 4000°C. S, P, As முதலியவற்றுடன் அணுநிலை ஹைடிரஜன் சாதாரண வெப்பநிலையில் இணைந்து இவற்றின் ஹைடிரைடுகளைக் கொடுக்கிறது. Cu, Bi, Pb போன்ற உலோகங்களின் ஆக்ஸைடுகளையும், குளோரைடுகளையும் இது அவற்றின் உலோக நிலைக்கு ஒடுக்குகிறது. மேலும் Cu_2Sஐ Cu ஆகவும், $BaSO_4$ஐ BaS ஆகவும், COஐ ஃபார்மால்டிஹைடு ஆகவும் ($HCHO$) ஒடுக்குகிறது.

(c) **வீரிய (active) ஹைட்ரஜன்:** சாதாரண வெப்ப நிலையில் ஹைடிரஜனை 3000 வோல்ட் மின் அழுத்தத்திற்கு உட்படுத்தினால், வீரியத் தன்மையுள்ள ஹைடிரஜனாக மாறுகிறது. இவ்வகைக் கிளர்வுற்ற (activated) ஹைட்ரஜன் அறை வெப்பநிலையில் லெட்டு, சல்பர் போன்ற தனிமங்களோடு இணைந்து அவற்றின் ஹைடிரைடுகளைக் கொடுக்கிறது; காப்பர் ஆக்ஸைடைக் காப்பராக ஒடுக்குகிறது.

ஹைடிரஜனின் ஐசோடோப்புகள்
(Isotopes of Hydrogen)

ஒரு தனிமத்தின் அணுக்கருவிலுள்ள நியூட்ரான்களின் எண்ணிக்கை மாறுபடும்போது அது ஐசோடோப்புகளைக் (isotopes) கொடுக்கிறது. ஐசோடோப்புகள் ஒரே அணு எண்ணையும், மாறுபட்ட அணு எடையையும் கொண்டிருக்கின்றன. ஆகையால் இவை ஆவர்த்தன அட்டவணையில் ஒரே இடத்தைப் பெற்றிருக்கும்; இவற்றை ஓரிடத் தனிமங்கள் என்றும் கூறுவர். ஹைட்ரஜன் கீழே குறித்துள்ள மூன்று வகை ஐசோடோப்புகளாக வியாபித்துள்ளது.

பெயர்→	Protium	Deuterium	Tritium
விவரம்	புரோட்டியம் (அ) ஹைட்ரஜன்	ட்யூட்டிரியம்	ட்ரைட்டியம்
குறியீடு ...	${}^{1}_{1}H$	${}^{2}_{1}H$ (அ) D	${}^{3}_{1}H$ (அ) T
அணுஎடை ...	1	2	3
புரோட்டான் ...	1	1	1
எலெக்ட்ரான் ...	1	1	1
நியூட்ரான் ...	0	1	2

சாதாரண ஹைடிரஜன் வாயுவில் 0·02% பருமனளவு ட்யூட்டீரியம் கலந்துள்ளது; 7000 ஹைடிரஜன் அணுக்களுக்கு ஒரு ட்யூட்டீரிய அணுவீதம் உள்ளது.

ட்யூட்டீரியம் (Deuterium) தயாரிப்பு: கனநீர் (heavy water, D_2O) தயாரிக்கும் முறையை 'நீர்' அத்தியாயத்தில் காண்க. கனநீரைச் சோடியம் அல்லது சூடான இரும்பு முதலியவற்றால் சிதைத்தும், நீரற்ற சோடியம் கார்பனேட்டை கனநீரில் கரைத்து அதை மின் பகுத்தலுக்கு உட்படுத்தியும், ட்யூட்டீரியத்தைப் பெறுகிறார்கள்.

ட்யூட்டீரியத்தை ஹைடிரஜன் வாயுவிலிருந்து பிரித்தெடுக்கும் முறைகள் கீழே தரப்பட்டுள்ளன: ஹைடிரஜன் மூன்று விதமான ஐசோடோப்புகளைப் பெற்றிருக்கிறது. அவைகள் ஹைடிரஜன்,

ட்யூட்டீரியம், டிரிடியம் எனபனவாகும். இவைகளின் அணு எடை முறையே 1, 2, 3 ஆகும். எல்லாத் தனிமங்களைவிட ஹைடிரஜன் தனிமத்தின் ஐசோடோப்புகளிடையே அணு எடையில் அதிகமான வித்தியாசம் காணப்படுகிறது. ஹைடிரஜன் இயற்கையில் 99·9844% காணப்படுகிறது; ட்யூட்டீரியம் 0·0156% காணப்படுகிறது; ட்ரைட்டியம் இயற்கையில் காணப்படுவதில்லை; ஆனால், அணுக்கரு வினைகளால் இது உண்டாக்கப்படுகிறது. இந்த ஐசோடோப்புகளிடையே பொருண்மையில் (mass) அதிக வித்தியாசம் இருப்பதனால் அவைகளின் பௌதிகப் பண்புகளில் கணிசமான வித்தியாசம் காணப்படுகிறது.

(a) ஊடுருவித்தல் (diffusion) முறை: ட்யூட்டீரியம் ஐசோடோப்பை அடையப் பயன்படுத்தப்படும் பொருள்களில் மிகவும் முக்கியமானது ஹைட்ரஜன். ட்யூட்டீரியம் ஹைடிரஜனைப் போன்று இரண்டு மடங்கு அடர்த்தி உள்ளதாகும். வெவ்வேறு மூலக்கூறு எடையுள்ள பொருட்கள் அவைகளின் மூலக்கூறு எடைகளுக்கு ஏற்ப ஊடுருவும் என்பது அறிந்த உண்மை. மூலக்கூறு எடை குறைவாயுள்ள ஐசோடோப்பு வேகமாக ஊடுருவுதல் செய்யும்; ஆனால், மூலக்கூறு எடை அதிகமாயுள்ள ஐசோடோப்பு பின்தங்கிவிடும். இக்கருத்தை அடிப்படையாகக் கொண்டு ஹெர்ட்ஸ் (Hertz) என்பவர் முதன் முதல் ட்யூட்டீரியத்தை ஹைடிரஜனிலிருந்து பிரித்தார். ஊடுருவுதலைக் குறைந்த அழுத்தத்தில் நிகழ்த்தினால் சிறந்த முறையில் சுத்தமான நிலையில் ஐசோடோப்புகளைப் பிரித்தெடுக்க முடியும். பல ஊடுருவுதல் கலன்களை அமைத்துக்கொள்ளவேண்டும். இவைகளின் மூலம் ஹைடிரஜன் ட்யூட்டீரியம் சேர்ந்து கலந்த கலவை செலுத்தப்படும். ஊடுருவுதலின்போது வலப்பக்கம் உள்ள கொள்கலன்களில் இலேசான ஐசோடோப்பும் இடப்பக்கம் உள்ள கொள்கலன்களில் கனமான ஐசோடோப்பும் அதிகமாகக் கிடைக்கிறது. இம் முறையில் ஊடுருவுதல் பகுதிகளின் எண்ணிக்கையை அதிகமாக்குவதன் மூலம் ட்யூட்டீரியத்தைத் தூய நிலையில் பிரித்தெடுக்க இயலும்.

(b) காய்ச்சி வடித்தல் முறை: நீரில் H_2O மூலக்கூறுகளும் D_2O மூலக்கூறுகளும் 6000 : 1 என்ற விகிதத்தில் காணப்படுகின்றன. D_2O மூலக்கூறை கனநீர் அல்லது டாய்டீரியம் ஆக்சைடு என்று கூறலாம். ஆகையால் நீருள்ள ஒரு காரக் கரைசலை நிக்கல் மின்முனைகளைக் கொண்டு மின்பகுப்பிற்கு உட்படுத்தும்போது H_2O மட்டிலும் ஹைடிரஜனாகவும் ஆக்சிஜனாகவும் சிதைந்து பிரிந்து சென்று விடுகிறது. ஆனால், D_2O மின்பகுப்பு அடைவதில்லை. ஆகவே எஞ்சியிருக்கும் கனநீரை D_2O சோடியம் உலோகத்துடன் சேர்த்தால், (D_2, கன ஹைடிரஜன்) ட்யூட்டீரியம் உண்டாகிறது.

$$2D_2O + 2Na \longrightarrow 2NaOD + D_2\uparrow$$

(c) லூவிஸ் (Lewis) என்ற விஞ்ஞானி 20 லிட்டர் கார நீர்க் கரைசலை மின்பகுப்பிற்கு உட்படுத்திச் சுமார் 2 லிட்டர் கரைசலைப் பெற்ருர். அதில் 200 மி.லி. காரக் கரைசலை கார்பன்-டை-ஆக்சைடுடன் நடுநிலைப்படுத்தினுர். மீண்டும் அதை எஞ்சியுள்ள 1800 மி.லி. கரைசலுடன் சேர்த்து மறுபடியும் மின்பகுப்பு செய்தார். கடைசியில் 0·2 மி.லி. கரைசல் கிடைத்தது. அதில் 60% D_2O இருக்கக் கண்டார். அதைச் சோடியம் உலோகத்துடன் வினைப்படுத்தி D_2வைப் பெற்ருர்.

(d) பின்னக் காய்ச்சி வடித்தல் (Fractional distillation): இம்முறையை யுரே (Urey) என்பவர் பயன்படுத்தினுர். திரவ ஹைடிரஜனை மும்மைநிலை (triple point) வெப்பநிலையில் சூடு படுத்தினுல் 3% அளவு ட்யூட்டீரியத்தை அடையலாம். உள்பக்கக் குடுவையில் திரவ ஹைடிரஜனை எடுத்துக் கொள்ளவேண்டும்; அதை திரவக் காற்ருல் குளிர்ச்சி செய்யவேண்டும். இதில் இப்போது அழுத்தத்தைக் குறைவாக வைத்திருக்க வேண்டும். இப்போது ஆவியாகி வெளிவருவதைக் குளிர்ச்சி செய்து பார்த்தால் அதில் ஹைடிரஜன் D_2 அதிகமாக உள்ளது தெரியவரும்.

(e) வேதியல் முறை: இலேசான ஐசோடோப்பான ஹைடிரஜன் H_2 ட்யூட்டீரியத்தைவிட வீரியம் மிகுந்தது. இக்கருத்தைப் பயன் படுத்தியும் H_2ஐ ட்யூட்டீரியத்தினின்று பிரிக்க முடிகிறது. உதாரண மாகக் கீழ்வரும் சோதனைகளில் இந்த ஐசோடோப்புகள் வெவ்வேறு வீரியத்துடன் வினைபுரிகின்றன:

(i) நீராவியும் சூடுபடுத்தப்பட்ட இரும்பும் வினைபுரிதல்; (ii) ஹைடிரஜன்-செஞ்சூட்டு நிலையிலுள்ள காப்பர் II ஆக்சைடுடன் வினைபுரிதல்; (iii) அமிலங்கள் கார உலோகங்களுடன் வினைப்படுதல்; (iv) 50% ஜிங்க்-காப்பர் இணையை நீர்த்த சல்பூரிக் அமிலத்துடன் சேர்க்கும்போது குறிப்பிடத்தக்க அளவில் டாய்டீரியத்தை அடைய முடியும்.

ட்யூட்ரியத்தின் பண்புகள்: இது சாதாரண ஹைட்ரஜன் அணுவைக் காட்டிலும் இரண்டு பங்கு எடையுள்ளது. இதன் உருகு நிலை, கொதிநிலை, ஒப்படர்த்தி முதலியன ஹைடிரஜனைக் காட்டிலும் அதிகம். ட்யூட்ரியம் பண்புகளில் ஹைட்டிரஜனை ஒத்துள்ளது. எனினும் முன்னது பின்னதைக் காட்டிலும் இரு மடங்கு எடையுள்ள தால், ட்யூட்ரியம் சிறிது மந்தகதியில் வினைபுரிகிறது. ட்யூட்ரியம் (D_2) குளோரினுடன் வினைப்படும் வேகத்தைக் காட்டிலும் ஹைட்ரஜனுடன் 13·4 மடங்கு விரைவாக வினைப்படுகிறது. ஆகையால் சாதாரண நீரை மின்ருற்பகுத்தால் நீரிலுள்ள ஹைடிரஜன் பிணைப்புகள் ட்யூட்ரியப்

பிணைப்புகளைக் காட்டிலும் மிக விரைவாக விடுபட்டு, முதலில் ஹைடிரஜன் வாயுவாக வெளிவருகிறது. தொடர்ந்து நீரில் மின் பகுப்பை நிகழ்த்தினுல் இறுதியில் ஏறத்தாழ தூய ட்யூட்ரியம் ஆக்சைடு என்னும் கன நீரே எஞ்சியிருக்கும். 2400 லிட்டர் சாதாரண நீர் (H_2O+D_2O) ஒரு க.செ.மீ. 99% தூய கனநீரைக் (D_2O) கொடுக் கிறது.

அதிவெப்ப நிலையில் ஹைடிரஜன் சேர்மங்களுடன் ட்யூட்ரியம் வினைப்பட்டு முன்னவைகளிலுள்ள ஹைடிரஜன் அணுக்களை முழுமை யாகவோ, பகுதியாகவோ பதிலீடு செய்கிறது.

$$2NH_3+3D_3 \rightleftharpoons 2ND_3+3H_2;\ H_2O+D_2 \rightleftharpoons D_2O+H_2;$$
$$CH_4+2D_2 \rightleftharpoons CD_4+2H_2$$

பயன்கள்: துரிதகதியுடைய ட்யூட்ரிய அணுக்கருக்கள் (இதை ட்யூட்டெரான்கள்—deuterons என்பர்) செயற்கை முறையில் அணுக் களுக்குக் கதிரியக்கம் ஊட்டவும், அணுக்கருவை மாற்றவும் (transmutation) பயன்படுகின்றன. ட்யூட்ரியச் சேர்மங்களை வேதிய வினைகளின் வினைவழி முறையை (mechanism) அறியவும், ஜீவராசிகளின் உடலில் ஏற்படும் மாற்றங்களை அறியவும் சுவடு அறியும் பொருள்களாகப் (tracers) பயன்படுத்துகிறார்கள். ட்யூட்ரியம் ஆக்சைடு (கனநீர்) (D_2O) அணுக்கரு உலைகளில் நியூட்ரான்களின் வேகத்தைக் குறைக்கப் பயன்படுகிறது. சைக்ளோட்ரானில் (cyclotron) புரோட்டான்களைக் காட்டிலும் ட்யூட்ரான்களை மிகுதி யாகப் பயன்படுத்திக் கீழ்க்கண்டவை போன்ற கருமாற்றங்களை நிகழ்த்துகிறார்கள்:

$$^{7}_{3}Li+{}^{2}_{1}D \rightarrow 2\left({}^{4}_{2}He\right)+{}^{1}_{0}n;\quad 2\,{}^{2}_{1}D \rightleftharpoons {}^{3}_{1}T+{}^{1}_{1}H$$

ட்ரைட்டியம் (Tritium): ஹைட்ரஜனைக் காட்டிலும் மும் மடங்கு அணு எடையுடைய ட்ரைட்டியம் ஐசோடோப்புக் கதிரியக்க முள்ளது. இதன் அரைச் சிதைவுக் காலம் 12·46 வருடங்கள். இது பின்கண்டவாறு மூன்று அணு எடையுடைய ஹீலிய ஐசோடோப் பாகவும், எதிர் மின்னேற்றமுடைய பீட்டா துகளாகவும் கதிரியக்க முறையில் சிதைகிறது.

$$^{3}_{1}H \rightarrow {}^{3}_{2}He+\beta^-$$

ட்ரைட்டியம் இயற்கையில் மிக அரிதாக, காஸ்மிக் கதிர்கள் தாக்கு தலால் வளிமண்டலத்தின் மேற்பகுதியில் உண்டாகிறது. இதைப் பின் வரும் அணுக்கரு வினைகளின் மூலமாகப் பெறுகிறார்கள்:

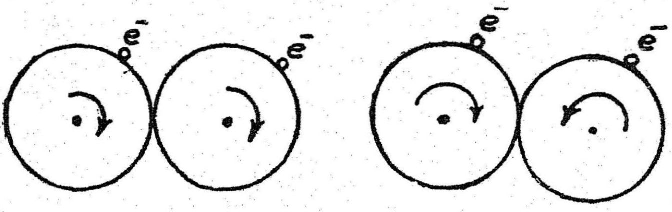
வேகம் குறைந்த நியூட்ரான்கள் : $^{6}_{3}Li + ^{1}_{0}n \rightarrow ^{3}_{1}T + ^{4}_{2}He$

வேகம் மிகுந்த நியூட்ரான்கள் : $^{10}_{5}B + ^{1}_{0}n \rightarrow ^{3}_{1}T + 2\left(^{4}_{2}He\right)$

ND_4Clஉம் டியூட்ரான்களும் : $^{2}_{1}D + ^{2}_{1}D \rightarrow ^{3}_{1}T + ^{1}_{1}H$

ஆர்த்தோ மற்றும் பாரா ஹைட்ரஜன் வகைகள் (Ortho and Para hydrogen)

இரு அணுக்களையுடைய ஹைடிரஜன் மூலக்கூறுகளை இரண்டு வகையாகப் பிரிக்கலாம்; ஹைடிரஜன் அணுவின் நடுவிலுள்ள புரோட்டான் பம்பரத்தைப்போலச் சுழல்கிறது. ஆர்த்தோ ஹைட்ரஜன் மூலக்கூறில் உள்ள இரண்டு புரோட்டான்கள் ஒரே திசையில் சுழல்வன; பாரா ஹைட்ரஜன் மூலக்கூறில் அவைகள் ஒன்றுக்கொன்று முரணான திசையில் சுழல்கின்றன.



ஆர்த்தோ (ortho) (அணுக்கருக்கள் ஒரேதிசையில் சுழல்வன)

பாரா (para) (அணுக்கருக்கள் மாறான திசையில் சுழல்வன)

சாதாரண ஹைட்ரஜன் வாயுவில் 75% ஆர்த்தோ வகையும் 25% பாரா வகையும் அறைவெப்ப நிலையில் இருக்கும். ஆர்த்தோ அமைப்பு அதிக ஆற்றலுள்ளது. எனவே, சூடேற்றினால் ஆர்த்தோவின் விகிதம் அதிகமாகவும் பாராவின் விகிதம் குறைவாகவும் மாறும். ஹைட்ரஜன் $20°A$ (தனி வெப்பநிலையில்) பாரா வகையாகவே இருக்கும். பாரா அமைப்பு ஹைட்ரஜனைக் கண்ணாடிக் கலங்களில் சூன்ய தனி வெப்ப நிலையில் (zero degree absolute) சேமித்து வைக்கலாம். ஆனால், பிளாட்டினம் கொண்ட கல்நாரை (platinised asbestos) இதனுடன் சேர்த்தால், அது உடனே ஆர்த்தோ வகையாக மாறுகிறது.

பண்புகள் : இவ்விருவகைகளும் பண்புகளில் பெரிதும் ஒத்திருக்கின்றன. ஆனால், இவற்றின் வெப்பம் கடத்துதிறன் (thermal conductivity), உரிமை வெப்பம் (specific heat), உருகுநிலை, கொதிநிலை முதலியவைகள் மாறுபட்டுள்ளன. தூய ஆர்த்தோ வகை ஹைட்ரஜனைத் தயாரிக்க முடியாது. ஹைட்ரஜனின் உருகு நிலையாகிய 20°Aயில் குவார்ட்ஸ் (quartz) கலத்தில் உள்ள ஹைட்ரஜனுடன் கிளர்வு பெற்ற கரியைச் (activated charcoal) சேர்த்துச் சில மணி நேரங்கள் வைத்து இருந்தால், 99·8% பாரா ஹைட்ரஜன் கிளர்வு பெற்ற கரியால் பரப்புக் கவர்ச்சி செய்யப்படுகிறது; எஞ்சியுள்ள 0·2% ஆர்த்தோ ஹைட்ரஜனை வெளியேற்றும் பம்ப்பைக் (evacuating pump) கொண்டு நீக்கிவிடலாம்.

3. ஆக்சிஜன்

(Oxygen)

தோற்றம் : ஷீல் (Scheele) என்பவர் இத் தனிமத்தை 1773ஆம் ஆண்டு கண்டுபிடித்தார். லவாய்சியர் (Lavoisier) இதனுடைய பண்புகளைக் கண்டுபிடித்தார். இது மற்றத் தனிமங்களுடன் சேர்ந்து அமிலங்களை உண்டாக்குவதால் இதற்கு ஆக்சிஜன் என்று லவாய்சியர் பெயரிட்டார். இயற்கையில் காணப்படும் தனிமங்களில் இதுவே அதிக மாகக் காணப்படுகிறது. பூமியின் மேலோடு, கடல், காற்று ஆகிய வற்றில் 50% எடை ஆக்சிஜன் இருக்கிறது. காற்றில் 23% எடை ஆக்சிஜன் உள்ளது. இது பிராணிகள் உயிர்வாழ இன்றியமையாதது; மூச்சுவிடுதல், தகனம் ஆகியவற்றின்போது ஆக்சிஜன் ஈடுபடுகிறது. தாவரங்கள் இவ்வாயுவை வெளிவிடுகின்றன.

தயாரிப்பு : பொட்டாசியம் குளோரேட்டையும், மாங்கனீஸ் டைஆக்சைடையும் 250°க்குச் சூடுபடுத்தினால் ஆக்சிஜன் உண்டா கிறது. பொட்டாசியம் பெர்மாங்கனேட்டு, லெட் நைட்டிரேட்டு, பேரியம் பெராக்சைடு, மாங்கனீஸ் டைஆக்சைடு ஆகியவைகளும் சூடுபடுத்தும் போது ஆக்சிஜனைக் கொடுக்கின்றன. நீர்த்த சல்ஃப்பூரிக் அமிலம் கலந்த பொட்டாசியம் பெர்மாங்கனேட்டுடன் ஹைடிரஜன் பெராக்சைடைச் சேர்த்தால் சுத்தமான ஆக்சிஜன் கிடைக்கிறது.

$$2KMnO_4+5H_2O_2+3H_2SO_4 \rightarrow K_2SO_4+2MnSO_4+8H_2O+5[O_2]$$

நிறம் நீக்கித் தூளுடன் (பிளீச்சிங் பவுடர்) ஹைடிரஜன் பெராக்சைடைச் சேர்த்தால் O_2 உண்டாகிறது.

$$Ca(OCl)_2+2H_2O_2 \rightarrow CaCl_2+2H_2O+2O_2$$

மாங்கனீஸ் டை ஆக்சைடு, பொட்டாசியம் பெர்மாங்கனேட்டு, பொட்டாசியம் டைகுரோமேட்டு ஆகியவை கந்தக அமிலத்துடன் வினைபுரிகின்றபோது ஆக்சிஜன் உண்டாகிறது. சோடியம் பெராக்சை டுடன் நீரைச் சேர்த்தால் ஆக்சிஜன் கிடைக்கிறது.

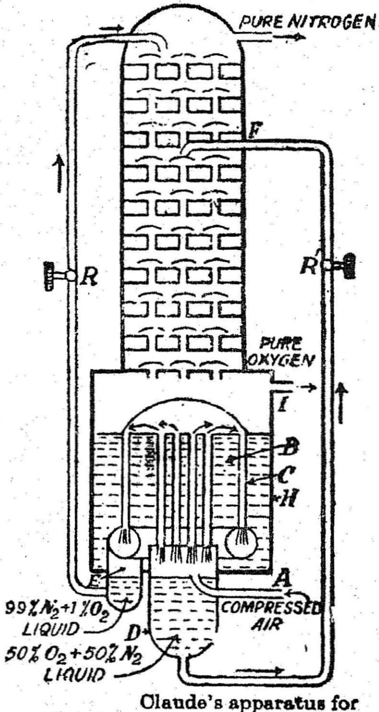
வியாபார முறையில் ஆக்சிஜன் தயாரித்தல் : நீரை மின்பகுப் பிற்கு உட்படுத்தினால் ஆக்சிஜன் நேர்மின் முனையிலும் ஹைடிரஜன்

எதிர்மின் முனையிலும் உண்டாகின்றன. இங்கு இரும்பு எதிர்மின் முனையாகவும், நிக்கல் நேர்மின் முனையாகவும் பயன்படுகின்றன. 20% எரிசோடாக் கரைசலை மின்பகுப்பு செய்யும்போதும் ஆக்சிஜன் நேர் மின் முனையில் கிடைக்கிறது. பேரியம் ஹைடிராக்சைடு கரைசலை மின்பகுப்புச் செய்தாலும் இவ்வாயு நேர்மின் முனையில் கிடைக்கிறது.

காற்றை நீர்மமாக்கி (liquid) அதிலிருந்து ஆக்சிஜனை பின்னக் காய்ச்சி வடித்தல் முறையில் அடையலாம். இதற்கு கிளாடு முறை (Claude process) என்று பெயர். இம்முறை ஆக்சிஜனைத் தயாரிக்க அதிகமாகப் பயன்படுகிறது.

முதலில் காற்று பொட்டாசியம் ஹைடிராக்சைடு கரைசல் மூலம் செலுத்தப்படுகிறது. அப்போது கார்பன் டைஆக்சைடு, தூசு போன்றவைகள் நீக்கப்படுகின்றன. இப்படிக் கிடைத்த காற்றின் அழுத்தத்தை 200 (அட்மாஸ்பியர்) காற்று அழுத்தமாக அதிகரிக்கச் செய்யவேண்டும். இப்போது காற்றிலுள்ள நீராவி நீர்ம மாகிறது. இந்தக் காற்றைத் திண்ம பொட்டாசியம் ஹைடிராக்சைடு அல்லது அலுமினாவின் மூலம் செலுத்தும்போது ஈரமற்ற காற்று கிடைக்கிறது.

இப்படிக் கிடைத்த நீரற்ற அழுத்தம் மிகுந்த காற்றைக் குளிர்விப்பான் மூலம் செலுத்தி அதன் வெப்பநிலையை –30° வரை குறைக்கவேண்டும்.



Claude's apparatus for fractionation of liquid air.

படம் 5.

படத்தில் காட்டியபடி கிளாடு சாதனத்தில் (Claude's apparatus) மூன்று பகுதிகள் உள்ளன: (i) நீர்மமாக்கி (liquefier); (ii) பகுப்பான் (rectifier); (iii) நடு கொள்கலன். மேற்படி முறையில் கிடைத்த அழுத்தம் மிகுந்த குளிர்விக்கப்பட்ட காற்று, இயந்திரத்தின் அடிப் பாகத்திலுள்ள குழாய் மூலம் உட்செலுத்தப்படுகிறது. காற்று விரி வடைகிறது. ஜோல்-தாம்சன் (Joule-Thompson) கொள்கைப்படி

காற்றுச் சிறு துவாரம் வழியாக வெளிப்பட்டு விரிவடையும்போது குளிர்ச்சியடைகிறது. நீர்ம ஆக்சிஜனால் குளிர்விக்கப்பட்ட மேற்புறத்திலுள்ள குழாய்களின் மூலம் காற்று மேலெழுகின்றபோது காற்று மேலும் நன்கு குளிர்விக்கப்பட்டுத் திரவமாக (நீர்மமாக) மாறுகிறது. இப்போது இரண்டுவிதமான நீர்மக் காற்றுக் கிடைக்கிறது. நைட்ரஜன் அதிகமாயுள்ள நீர்மக்காற்று, ஆக்சிஜன் அதிகமாயுள்ள நீர்மக்காற்று என இரண்டு பகுதிகள் உண்டாகின்றன.

பகுப்பான் என்பது ஓர் உயர்ந்த கோபுரம். இதில் துவாரங்கள் உள்ள தகடுகள் பொருத்தப்பட்டுள்ளன. மேற்பகுதியில் விளக்கியபடி கிடைத்த இரண்டு நீர்மக் காற்றுகளையும் வெவ்வேறு உயரங்களிலிருந்து துளித் துளியாக ஊற்றவேண்டும். நைட்டிரஜன் (கொதிநிலை —195·8°) ஆக்சிஜனைவிட (182·7°) எளிதில் ஆவியாகக் கூடியது. ஆகையால் நைட்டிரஜன் ஆவியாக வெளிச் செல்லுகிறது; ஆனால், நீர்ம ஆக்சிஜன் நடு கொள்கலனை அடைகிறது. இது ஆவியாகி வெளிச்செல்லுகிறது. இந்த முறையில் நீர்மக் காற்றிலுள்ள ஆக்சிஜனையும், நைட்டிரஜனையும் பின்னக் காய்ச்சி வடித்தல் (fractional distillation of liquid air) மூலம் பிரித்துத் தனித்தனியாகப் பெறலாம்.

பண்புகள்: இது நிறமற்ற, மணமற்ற, சுவையற்ற வாயு. இது காற்றைவிட கனமானது. இது காற்றைப்போல் 1·1053 மடங்கு கனமானது. இது நீரில் சிறிதளவே கரையும். 100 பங்கு நீரில் 5 பங்கு ஆக்சிஜன் 0° வெப்பநிலையில் கரைகிறது. இதன் கொதிநிலை —183°; உறைநிலை —218°.

இது ஏறத்தாழ எல்லாத் தனிமங்களுடனும் வினைபுரிகிறது. கார்பன், சல்பர், பாஸ்பரஸ் போன்ற அலோகங்கள் ஆக்சிஜனில் பிரகாசமாக எரிந்து ஆக்சைடுகளைக் கொடுக்கின்றன.

$$C \rightarrow CO_2; \quad S \rightarrow SO_2; \quad P \rightarrow P_2O_5$$

ஆக்சிஜனையும், ஹைடிரஜனையும் கலந்து எரியச் செய்தால் வீரியமாக வெடிச் சப்தத்துடன் வினைபுரிந்து நீர் உண்டாகிறது.

கார உலோகங்கள் ஆக்சிஜனில் பிரகாசமாக எரிந்து ஆக்சைடுகளைக் கொடுக்கின்றன; மிகையான ஆக்சிஜனில் உலோகங்கள் எரியும்போது பெராக்சைடுகள் உண்டாகின்றன.

மக்னீசியம், இரும்பு போன்ற உலோகங்களும் ஆக்சிஜனில் எரிந்து ஆக்சைடுகளைக் கொடுக்கின்றன.

சல்பர் டைஆக்சைடு, அம்மோனியா, ஹைடிரஜன் குளோரைடு ஆகியவைகளை வினைவேகமாற்றிகளின் (catalyst) முன்னிலையில் ஆக்ஸிஜன் ஏற்றமடையச் செய்கிறது.

$$2\,SO_2 + O_2 \xrightarrow{\text{பிளாட்டினம்}} 2SO_3$$

$$4\,NH_3 + 5\,[O_2] \xrightarrow[\text{கம்பிவலை}]{\text{பிளாட்டினம்}} 4\,NO + 6\,H_2O$$

$$4\,HCl + O_2 \xrightarrow[\text{குளோரைடு}]{\text{குப்ரிக்}} 2H_2O + 2Cl_2$$

அமைப்பு : இது பேரா காந்தத் தன்மை (para magnetic) பெற்றிருப்பதால் ஆக்சிஜனின் இரண்டணு மூலக்கூறில் இரண்டு தனி எலெக்ட்ரான்கள் இருப்பதாகக் கருதப்படுகிறது. ஆகையால் இதில் மூன்று எலெக்ட்ரான் பிணைப்புகள் இரண்டு இருப்பதாக எண்ணப்படு கிறது : [:O ∴∴ O:]

பயன்கள் : உலோகங்களை உருக்கிப் பிணைக்கவும், வெட்டவும் எளிதில் உருகாத பிளாட்டினம், படிகங்கள் (quartz) போன்றவைகளை உருக்கவும் பயன்படும். ஆக்சி-ஹைடிரஜன், ஆக்சி-அசிட்டிலின் சுடர் களைத் தயாரிக்க இவ்வாயு பயன்படுகிறது. அதிக உயரங்களில் விமானி களும், மலை ஏறுபவர்களும் ஆக்சிஜனைப் பயன்படுத்துகின்றனர். செயற்கை சுவாசம் கொடுக்கவும் ஆக்சிஜன் பயன்படுகிறது.

பண்பறி பகுப்புமுறை (Qualitative analysis) : நைட்டிரிக் ஆக்சைடுடன் ஆக்சிஜன் சேர்ந்தால் பழுப்புநிற நைட்டிரஜன் டைஆக் சைடு உண்டாகிறது.

எடையறி பகுப்புமுறை (Gravi metric analysis) : பொட் டாசியம் ஹைடிராக்சைடில் கரைத்த பைரோகலிக் அமிலத்தில் ஆக்சி ஜனைக் கரைப்பதன் மூலம் இதன் எடையைக் கணக்கிடலாம்.

அணுநிலை ஆக்ஸிஜன் (Atomic oxygen) : ஆக்சிஜன் மூலக்கூறு நிலையான தன்மை உள்ளது; அதிகமான வெப்பநிலையில் தான் இது சிதைவடைகிறது.

$O_2 \rightarrow 2\,[O] \quad \Delta H = 116{\cdot}4$ கி. கலோரிகள்.

3500° வெப்பநிலையில் 15% அணுநிலை (atomic) ஆக்சிஜன் உண் டாகிறது ; 4000° வெப்பநிலையில் 61% அணுநிலை ஆக்சிஜன் காணப்படு கிறது. அழுத்தம் குறைவான ஆக்ஸிஜன் மூலம் மின்சாரம் செலுத்தி னலும் அணுநிலை ஆக்சிஜன் உண்டாகிறது. இது நிலையானதன்று ; இது வெப்பத்தை வெளிவிட்டு, ஆக்சிஜன் மூலக்கூருக மாறுகிறது. டின் பிளாட்டினம் போன்றவைகள் வெண்சூட்டு நிலையில் இந்த ஒன்று சேரும் வினையில் வினைவேக மாற்றியாகப் பயன்படுகின்றன.

அணுநிலை ஆக்சிஜன் வீரியமுள்ளது; ஆக்சிஜனுடன் எளிதில் சேர்ந்து ஓசோனைக் கொடுக்கிறது.

$$O_2 + O \rightarrow O_3$$

இது மெத்தில் ஆல்கஹால், ஹைடிரோ கார்பன்கள், பென்சீன் அசிட்டிலின் ஆகியவைகளுடன் வீரியத்துடன் வினைபுரிகிறது. இவ் வினைகளின்போது சுடர் அல்லது ஒளிப்பிழம்பு (flame) உண்டாகிறது. குளோரினுடன் Cl_2O, ClO_2 ஆகிய சேர்மங்களையும், புரோமினுடன் BrO_2வையும் கொடுக்கிறது. அம்மோனியாவுடன் வெடிக்கத்தக்க ஒரு சேர்மத்தைக் கொடுக்கிறது. நைட்டிரிக் ஆக்சைடுடன் பச்சைநிற ஒளிப்பிழம்பு உண்டாகிறது. இதுவே அணுநிலை ஆக்சிஜனைக் கண்டு பிடிக்க உதவும் சோதனையாகும்.

ஆக்சைடுகள் : மற்றத் தனிமங்கள் ஆக்சிஜனுடன் சேர்ந்து உண்டாகும் இரு தனிமச் சேர்மங்களை ஆக்சைடுகள் என்கிறோம். இவை களின் பண்புகளைப் பொறுத்துப் பல வகைகளாகப் பிரிக்கப்பட்டுள்ளன.

ஆக்சைடுகள்

அமில | கார | ஈரியல்பு | நடுநிலை | கலப்பு | பெராக்சைடுகள் | சபாக்சைடுகள்

அமில ஆக்சைடுகள் (Acidic oxides) : அமில ஆக்சைடுகள் பொதுவாக அலோக ஆக்சைடுகளாயுள்ளன. இவைகள் நீரில் கரைந்து அமிலத்தையும், காரத்துடன் வினைபுரிந்து உப்பையும் நீரையும் கொடுக்கின்றன.

[**உ - ம்.**] : SO_2, SO_3, P_2O_5, CO_2

$$SO_2 + H_2O \rightarrow H_2SO_3$$

$$CO_2 + 2NaOH \rightarrow Na_2CO_3 + H_2O$$

கார ஆக்சைடுகள் (Basic oxides): உலோக ஆக்சைடுகள் பொதுவாகக் கார ஆக்சைடுகளாக இருக்கின்றன. இவைகள் நீரில் கரைந்து காரத்தையும், அமிலத்துடன் வினைபுரிந்து உப்பையும், நீரை யும் கொடுக்கின்றன.

[**உ - ம்.**]: Na_2O, CaO, CuO, FeO, ZnO, PbO

$$CaO + 2HCl \rightarrow Ca\,Cl_2 + H_2O$$

$$Na_2O + H_2O \rightarrow 2NaOH$$

ஈரியல்பு ஆக்சைடு (Amphoteric oxide) : இது காரம், அமிலம் ஆகிய இரண்டுடனும் வினைபுரிகிறது.

[உ - ம்.] : $ZnO, Al_2O_3, SnO_2, AS_2O_3$

(i) $ZnO + 2HCl \rightarrow ZnCl_2 + H_2O$

$ZnO + 2NaOH \rightarrow Na_2ZnO_2 + H_2O$

(ii) $AS_2O_3 + 6NaOH \rightarrow 2Na_3ASO_3 + 3H_2O$

$AS_2O_3 + 6HCl \rightarrow 2ASCl_3 + 3H_2O$

நடுநிலை ஆக்சைடு (Neutral oxide) : நடுநிலை ஆக்சைடுகள் அமிலம், காரம் ஆகிய இரண்டுடனும் வினை புரிவதில்லை.

[உ - ம்.] : H_2O, NO, CO, N_2O

கலப்பு ஆக்சைடுகள் (Mixed oxides) : ஒரே தனிமத்தின் ஒன்றுக்கு மேற்பட்ட ஆக்சைடுகள் சேர்ந்து உண்டாவதாகக் கருதப் படும் ஆக்சைடுகளைக் கலப்பு ஆக்சைடுகள் என்கிறோம்.

[உ - ம்.] : $Pb_3O_4\ (2PbO\ .\ PbO_2)$; $Mn_3O_4\ (2MnO\ .\ MnO_2)$; $Fe_3O_4\ (FeO\ .\ Fe_2O_3)$

இவ்வகை ஆக்சைடுகள் அமிலங்களுடன் வினைபுரியும்போது அவற் றின் இரண்டு வகை இணைதிறனுள்ள உப்புகள் உண்டாகின்றன.

$$Fe_3O_4 + 8HCl \rightarrow 2FeCp_3 + FeCp_2 + 4H_2O$$

அலோகங்களும் இதுபோன்ற கலப்பு ஆக்சைடுகளை உண்டாக்கு கின்றன.

[உ - ம்.] : $P_2O_4\ (P_2O_3\ .\ P_2O_5)$; $N_2O_4\ (N_2O_3\ .\ N_2O_5)$

பெராக்சைடுகள் (Peroxides) : உண்மையான பெராக்சைடுகள் குளிர்ந்த நீர்த்த அமிலத்துடன் வினை புரிகின்றபோது, ஹைடிரஜன் பெராக்சைடு உண்டாகிறது. இவைகளில் $[O—O]^{--}$ தொகுதி இருக்கும்.

[உ - ம்.] : BaO_2 ; Na_2O_2

லெட் டைஆக்சைடு (PbO_2), மாங்கனீஸ் டைஆக்சைடு போன்ற சில உயர்ந்த ஆக்சைடுகளைப் பெராக்சைடுகள் என்றழைப்பது தவரு கும். இவைகள் நீர்த்த அமிலத்துடன் ஹைடிரஜன் பெராக்சைடைக் கொடுப்பதில்லை. உண்மையான பெராக்சைடுகள் பொட்டாசியம் டைகுரோமேட்டு, நீர்த்த சல்பூரிக் அமிலம், ஈதர் ஆகியவற்றுடன் சேர்க்கும்போது ஈதர் நீல நிறத்தை அடைகிறது. ஆனால், உயர்ந்த ஆக்சைடுகள் இச்சோதனையில் நீலநிறம் கொடுப்பதில்லை.

சபாக்சைடுகள் (Sub-oxides) : இவை மிகமிகக் குறைந்த விகித ஆக்சிஜனைப் பெற்றிருக்கின்றன.

[உ - ம்.] : கார்பன் சபாக்சைடு, C_3O_2 ; லெட் சபாக்சைடு, Pb_2O

4. ஓஸோன்

(Ozone)

தோற்றம்: வான் மேரம் (Van Marum) என்ற விஞ்ஞானி 1785ஆம் ஆண்டு ஆக்சிஜனில் மின் இறக்கம் செய்யும்போது நூதனமான மணமுடைய, மெர்க்குரியை மங்கச் செய்யும் தன்மையுள்ள ஒரு வாயு உண்டாவதைக் கவனித்தார். 1840ஆம் ஆண்டு ஷான்பெய்ன் (Schonbein) என்பவர் இந்த மணம் உண்டாவதற்குக் காரணம் ஒரு புதுமையான வாயு என்று கூறினர். அதற்கு ஓஸோன் என்று பெயரிட்டார். இது ஆக்சிஜனின் புறவேற்றுமைத் தனிமம் (allotrope). இதன் வாய்பாடு O_3 என்ற கருத்தைச் சோரட் (Soret) என்பவர் 1866ஆம் ஆண்டு வெளியிட்டார்.

காற்றில் ஒரு கோடி பங்கில் பத்து பங்கு ஓசோன் காணப்படுகிறது. வாயுமண்டலத்தின் மேற்பகுதியில் ஓஸோன் அதிகமாகக் காணப்படுகிறது; ஏனென்றால் புறஊதாக் கதிர்கள் ஆக்சிஜனுடன் வினைப்பட்டு ஓஸோனை உண்டாக்குகின்றன. கடற் காற்றிலும் ஓசோன் இருக்கிறது. புறஊதாக் கதிர் விளக்குகளின் அருகிலும் மின்சார இயந்திரங்களின் அருகிலும் ஓஸோன் மணம் வீசுவதைக் காணலாம்.

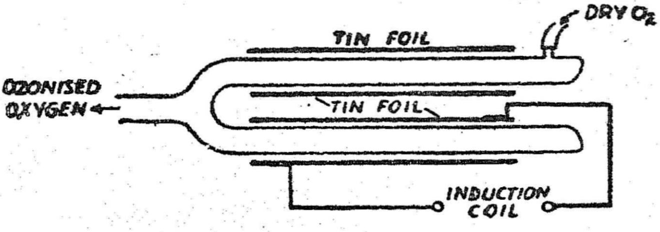
தயாரித்தல்: ஈரமற்ற தூய்மையான ஆக்சிஜனில் ஒலியற்ற மின் பாய்ச்சல் செய்வதன் (silent electric discharge) மூலம் இதை அடையலாம்.

$$3O_2 \rightleftharpoons 2O_3 \ \Delta H = 69 \text{ கி. கலோரிகள்.}$$

முடிவில் கிடைப்பது ஆக்சிஜனும் ஓஸோனும் சேர்ந்த கலவையேயாகும். ஓஸோன் தயாரிக்கப் பயன்படும் சாதனத்தை ஓஸோனைசர் (Ozoniser) என்கிறோம்.

(i) **சிமென் ஓஸோனைசர் (Siemen Ozoniser):** இக்கருவியில் இரண்டு ஒரு மையக் கண்ணடிக் குழாய்கள் உருக்கிப் பிணைக்கப்பட்

டுள்ளன. படத்தில் காட்டியபடி டின் தகடுகள் உள்ளும் புறமும் பொருத்தப்பட்டுள்ளன. இதன் மூலம் உலர்ந்த ஆக்சிஜன் செலுத்தப்

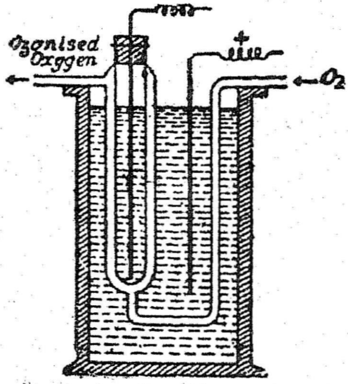


Siemen's ozoniser.

படம் 6.

படுகிறது. இந்த ஆக்சிஜன் ஒலியற்ற மின் பாய்ச்சலுக்கு உட்படுத்தப் படுகிறது. மறுபுறத்தின் வழியே வெளிவரும் வாயுவில் 10% ஓஸோன் கலந்த ஆக்சிஜன் கிடைக்கிறது.

(ii) பிராடி (Brodie) ஓஸோனைசர்: இதில் இரண்டு ஒரு மையக் கண்ணாடிக் குழாய்கள் உள்ளன. இவைகள் நீர்த்த கந்தக அமிலம் அல்லது காப்பர் சல்பேட்டுக் கரைசலில் அமிழ்த்தப்பட்டுள்ளன. இரண்டு கார்பன் மின் முனைகள் படத்தில் காட்டியபடி நீர்த்த சல்ஃபூரிக் அமிலத்தில் வைக்கப்பட்டுள்ளன. குழாயின் மூலம் உலர்ந்த ஆக்சிஜன் செலுத்தப் படுகிறது. மின் முனைகள் மூலம் மின் சாரம் செலுத்தி மின்பொறி உண்டாக்கும்போது ஓஸோன் உண்டாகிறது. இந்தச் சாதனத்தை நன்கு குளிரவைத்தும், அதிக அளவு மின் சாரம் செலுத்தியும் 25% ஆக்சிஜனை ஓஸோனாக மாற்றலாம்.

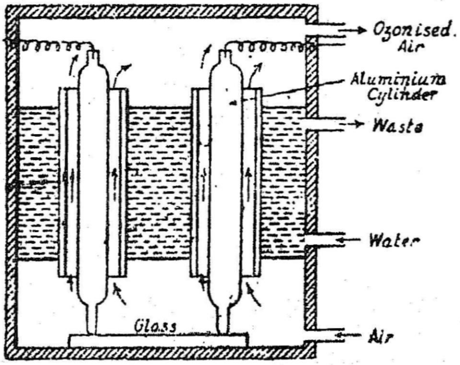


Brodie's ozoniser

படம் 7.

(iii) சிமென்-ஹால்ஸ்கி ஓஸோனைசர் (Siemen-Halske Ozoniser): இதில் வார்ப்பிரும்பு தொட்டி ஒன்று உள்ளது. இதன் அடிப்பாகத்தில் ஒரு கண்ணாடிப் பட்டை பொருத்தப் பட்டுள்ளது. இதில் அலுமினியத் தண்டுகள் செங்குத்தாகப் பொருத்தப் பட்டுள்ளன. இந்த அலுமினியத் தண்டுகளைச் சுற்றிக் கண்ணாடிக்

குழாய்கள் பொருத்தப்பட்டுள்ளன. இவைகள் நீரால் குளிர்விக்கப் பட்டுள்ளன. அலுமினியத் தண்டுகளைச் சுற்றியுள்ள இடைவெளி

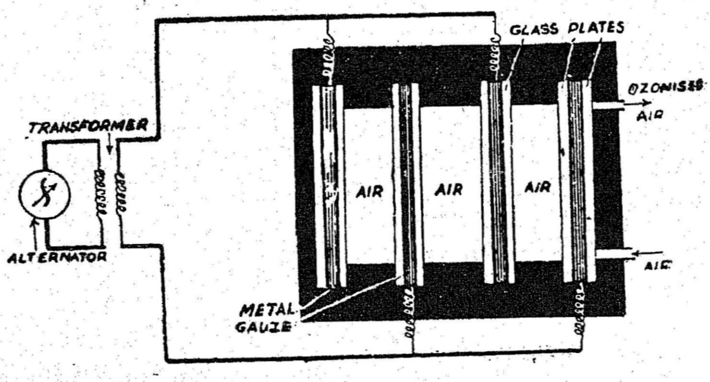


Siemen-Halske ozoniser.

படம் 8.

மூலம் காற்றைச் செலுத்தி மின்சாரத்தைத் தண்டுகளின் மூலம் செலுத்தினால் ஓஸோன் உண்டாகிறது. வியாபார முறையில் ஓஸோனைத் தயாரிக்க இம்முறையைப் பயன்படுத்தலாம்.

(iv) தொழிற்சாலை முறை: இம்முறையில் பயன்படுத்தும் சாதனத்தில் உலோகக் கம்பி வலைகள் செங்குத்தாகப் பொருத்தப்



படம் 9.

பட்டுள்ளன. இவைகளைச் சுற்றிக் கண்ணாடிப்பட்டைகள் பொருத்தப் பட்டுள்ளன. ஒலியற்ற மின்சாரப் பாய்ச்சலைக் காற்றில் ஏற்படுத்தினால் ஓஸோன் உண்டாகிறது.

மிகக் குறைந்த வெப்பநிலையிலுள்ள நீரில் ஃபுளூரினைச் செலுத்தினால் ஓஸோன் உண்டாகிறது.

$$3H_2O+3F_2 \rightarrow 6HF+O_3$$

ஹைடிரஜன் பெராக்சைடு சல்பர் டைஆக்சைடுடன் வினைபுரியும் போதும் ஓஸோன் கிடைக்கிறது.

பண்புகள் : ஓஸோன் இலேசான நீல நிறமுள்ள வாயு ; நெடியுள்ள தன்மையது ; காற்றைவிடக் கனமானது ; ஆக்சிஜனைவிட நீரில் நன்கு கரைகிறது ; 0° வெப்பநிலையில் 2 பங்கு கன அளவு ஓசோன் நீரில் ஏறத்தாழ ஒரு பங்கு கன அளவு கரைகிறது. கார்பன் டெட்ரா குளோரைடு, அசிட்டிக் அமிலம், டர்பன்டைன் ஆயில் போன்ற கரிம கரைப்பான்களில் (organic solvents) ஓஸோன் கரைகிறது. −112°-ல் ஓஸோன் ஆழ்ந்த நீல நிறத் திரவமாக மாறுகிறது ; −251°-ல் கறுப்பான ஊதா நிறத் திண்மமாகிறது.

ஓஸோன் நிலையற்ற தன்மையுடையது ; 300° வெப்பநிலையில் ஓஸோன் அதிக அளவு வெப்பத்தை வெளிவிட்டு ஆக்சிஜனாக மாறுகிறது.

$$2O_3 \rightleftharpoons 3O_2+68000 \text{ கலோரிகள்}$$

இது மெர்க்குரி, சில்வர் போன்ற உலோகங்களுடன் வினைபுரிகிறது.

$$Hg+O_3 \rightarrow HgO+O_2$$
$$2Ag+O_3 \rightarrow Ag_2O+O_2$$

சல்ஃபர் ஓஸோனில் எரிந்து ஆக்சைடுகளை உண்டாக்குகிறது.

$$S+2O_3 \rightarrow SO_2+2O_2$$
$$S+3O_3 \rightarrow SO_3+3O_2$$

ஈரமான அயோடின், அயோடிக் அமிலமாக ஓஸோனால் ஏற்றமடைகிறது.

$$I_2+5O_3+H_2O \rightarrow HIO_3+5O_2$$

உலர்ந்த அயோடினையும் ஓஸோன் ஏற்றமடையச் செய்கிறது.

$$2I_2+9O_3 \rightarrow I_4O_9+9O_2$$

சல்ஃபர் டைஆக்சைடை ஓஸோன் ஏற்றமடையச் செய்கிறது.

$$3SO_2+O_3 \rightarrow 3SO_3$$

ஓஸோன் கலந்த ஆக்சிஜன் பொட்டாசியம் அயோடைடுக் கரை சலிலிருந்து அயோடினை வெளியேற்றுகிறது.

$$2KI + O_3 + H_2O \rightarrow 2KOH + I_2\downarrow + O_2$$

HCl அமிலம், HBr அமிலம் ஆகியவற்றிலிருந்து ஹாலஜன் தனிமங்கள் ஓஸோனால் வெளியேற்றப்படுகின்றன.

$$2HCl + O_3 \rightarrow H_2O + Cl_2 + O_2$$
$$2HBr + O_3 \rightarrow H_2O + Br_2 + O_2$$

ஸ்டேன்னஸ் குளோரைடை HCl அமிலத்துடன் சேர்த்து ஓஸோனுடன் வினைப்படுத்தினால் ஆக்சிஜனேற்றம் நடைபெறுகிறது.

$$3SnCl_2 + 6HCl + O_3 \rightarrow 3SnCl_4 + 3H_2O$$

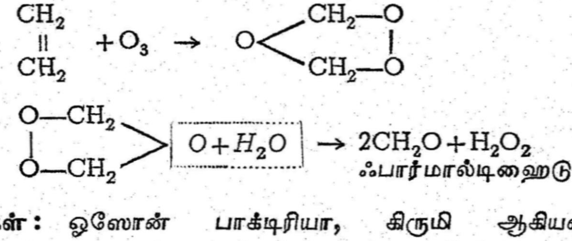
ஃபெரஸ் சல்பேட்டு, லெட் சல்பைடு ஆகியவைகளும் இதனால் ஏற்றமடைகின்றன.

$$2FeSO_4 + O_3 + H_2SO_4 \rightarrow Fe_2(SO_4)_3 + H_2O + O_2$$
$$PbS + 4O_3 \rightarrow PbSO_4 + 4O_2$$

பெராக்சைடுகளுடன் ஓஸோன் வினைப்படும்போது ஆக்சிஜன் ஒடுக்கியாக வினைபுரிகிறது.

$$H_2O_2 + O_3 \rightarrow H_2O + 2O_2$$
$$BaO_2 + O_3 \rightarrow BaO + 2O_2$$

கரிம அபூரித சேர்மங்கள் (unsaturated organic compounds) ஓஸோனுடன் சேர்ந்து ஓசோனைடுகளைக் (Ozonides) கொடுக்கின்றன. ஓஸோனைடுகள் நீரால் சிதைவடைகின்றன. அப்போது ஹைடிரஜன் பெராக்சைடு உண்டாகிறது. இவ்வினைக்கு ஓசோனலிசிஸ் (Ozonolysis) என்று பெயர். இவ்வினையைப் பயன்படுத்தி இரு பிணைப்புகள் உள்ள இடத்தைக் கண்டுபிடிக்கலாம்.



பயன்கள் : ஓஸோன் பாக்டிரியா, கிருமி ஆகியவைகளை அழிக்கக்கூடிய தன்மையுள்ளதாகையால் நீரைச் சுத்தப்படுத்தப் பயன்படுகிறது. மென்மையான துணி வகைகளை வெளுக்க இது பயன்படுத்தப்படுகிறது. கரிமச் சேர்மங்களை ஆராயவும், தயாரிக்கவும் இது பயனாகிறது. காற்றைச் சுத்தப்படுத்தவும் ஓஸோன் உதவுகிறது.

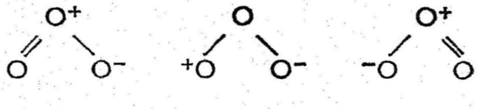
ஓஸோனின் வாய்பாடு : தூய்மையான ஓஸோனைத் தயாரிக்க முடியாத காரணத்தால் இதனுடைய வாய்பாட்டைக் கண்டுபிடிப்பது கடினமாயுள்ளது. சோரட் என்பவரின் சோதனையை இப்போது காண்போம். ஒரே கன அளவுள்ள இரண்டு குடுவைகளில் ஒரே கன அளவில் ஓஸோன் கலந்த ஆக்ஸிஜனை எடுத்துக்கொள்ளவேண்டும். இக்குடுவைகளை நீரில் தலைகீழாக அமிழ்த்திவைக்கவேண்டும். முதல் குடுவையில் சிறிதளவு டர்பன்டைனை (turpentine) உட்செலுத்த வேண்டும். அது ஓஸோன் முழுவதையும் உறிஞ்சிக்கொள்ளும். ஆகையால், வாயுவின் கன அளவு சுருங்கிக் குடுவையிலுள்ள நீர்மட்டம் மேலேறுகிறது. இந்த அளவைக் குறித்துக்கொள்ள வேண்டும். இரண்டாவது குடுவையை இப்போது சூடுபடுத்த வேண்டும். அதிலுள்ள ஓஸோன் சிதைந்து ஆக்சிஜனைக் கொடுக்கிறது. கலனைக் குளிரவைத்து, வாயுப் பெருக்கத்தால் உண்டான நீர்மட்டம் இறங்கிய அளவைக் குறிக்கவேண்டும். இந்தக் கன அளவு முதல் குடுவையில் வாயுச் சுருக்கத்தால் ஏற்பட்ட கனஅளவு மாற்றத்தில் பாதியே உள்ளது.

ஆகையால், 1 கனஅளவு ஓஸோன் = $1\frac{1}{2}$ கனஅளவு ஆக்ஸிஜன். அவகாட்ரோ கொள்கைப்படி,

1 மூலக்கூறு ஓஸோன் = $1\frac{1}{2}$ மூலக்கூறு ஆக்ஸிஜன்.

ஆகையால், ஓஸோனின் வாய்பாடு O_3 ஆகும்.

ஓஸோனின் அமைப்பு (Structure of Ozone) : இதனுடைய அமைப்பைப் பொறுத்தவரையில் கருத்தொற்றுமை ஏற்படவில்லை. பாலிங், ஷாண்டு (Shand), ஸ்பர் (Sphor) ஆகியவர்கள் கீழ்க்கண்ட உடன் இசைவு அமைப்புகளை (resonance structures) பெற்றிருப்பதாகக் கருதுகின்றனர்.



O—O—O பிணைப்பின் கோணம் 127° எனக் கருதப்படுகிறது. புறச்சிவப்பு நிரலும் (infra red spectrum) எலெக்ட்ரான் விளிம்பு வளைவு ஆய்வுகளும் (electron diffraction) நிரூபிக்கின்றன.

பகுப்பு முறை : இதனுடைய மணத்தைக்கொண்டு இதைக் கண்டுபிடிக்கலாம். இது ஈரமான ஸ்டார்ச் அயோடைடு தாளை நீல நிறமாக்குகிறது. பென்சிடீனில் (benzidine) நனைத்த தாளை ஓஸோனேஸ்டு ஆக்ஸிஜன் பழுப்பு நிறமடையச் செய்கிறது. டெட்ர மெத்தில் காரத்தில் (tetramethyl base) நனைத்த தாள் ஓஸோனால் ஊதா நிறமடைகிறது.

5. ஹைடிரஜன் பெராக்சைடு

(Hydrogen Peroxide)

தோற்றம் : ஹைடிரஜன் பெராக்சைடு மிகச் சிறிய அளவில் காற்றில் இருப்பதாகக் கருதப்படுகிறது. சூரிய ஒளியில் உள்ள புற ஊதாக் கதிர்களோ அல்லது பாதரச ஆவி விளக்குகளில் உண்டாகும் புற ஊதாக் கதிர்களோ நீரின்மீது பட்டால் ஹைடிரஜன் பெராக்சைடு உண்டாகிறது. அமிலக் கரைசல்களை மின்பகுப்பிற்கு உட்படுத்தினால் ஹைடிரஜன் பெராக்சைடு நேர் மின்வாயில் கிடைக்கிறது.

தயாரிக்கும் முறைகள் : சோடியம், பேரியம் போன்ற உலோகங்களின் பெராக்சைடுகளை நீர்த்த அமிலத்துடன் சேர்த்தால் ஹைடிரஜன் பெராக்சைடு உண்டாகிறது. வியாபார முறையில் பயன்படுத்தப்படும் பேரியம் பெராக்சைடு நீர்த்த சல்பூரிக் அமிலத்துடன் எளிதில் வினை புரிவதில்லை. ஆகையால், மிகக் குளிர்ந்த 1 : 1 நீர்த்த ஹைடிரோகுளோரிக் அமிலம், பேரியம் பெராக்சைடுடன் சேர்க்கப்படுகிறது. இதை வடிகட்டிக் கிடைக்கும் வடிநீருடன் பூரித பேரியம் ஹைடிராக்சைடு கரைசல் சேர்க்கப்படும். அப்போது நீரேறிய பேரியம் பெராக்சைடு வீழ்படிவாகக் கிடைக்கிறது.

$$BaO_2 + 2HCl \rightarrow BaCl_2 + H_2O_2$$

$$H_2O_2 + Ba(OH)_2 + 6H_2O \rightarrow BaO_2 . 8H_2O$$

நீரேறிய பேரியம் பெராக்சைடு வீழ்படிவை வடிகட்டுதல் முறையில் பிரித்து, ஐஸினால் குளிர்ந்த நீர்த்த சல்பூரிக் அமிலத்துடன் சேர்த்தால், ஹைடிரஜன் பெராக்சைடு உண்டாகிறது.

$$BaO_2 8H_2O + H_2SO_4 \rightarrow BaSO_4 \downarrow + H_2O_2 + 8H_2O$$

இம்முறையில் 10% முதல் 20% ஹைடிரஜன் பெராக்சைடு உள்ள கரைசலைப் பெறமுடிகிறது.

மெர்க் (Merck) முறை : சோடியம் பெராக்சைடுடன் ஐஸினால் குளிர்ந்த 20% சல்பூரிக் அமிலத்தைச் சேர்த்தால் ஹைடிரஜன் பெராக்சைடு உண்டாகிறது.

$$Na_2O_2 + H_2SO_4 \rightarrow Na_2SO_4 + H_2O_2$$

$Na_2SO_4 . 10H_2O$ வீழ்படிவு வடிகட்டி நீக்கப்படுகிறது. வடிநீரை வெற்றிடத்தில் (vacuum) காய்ச்சி வடித்தால் 30% ஹைடிரஜன் பெராக்சைடு கிடைக்கிறது. இக்கருத்தை அடிப்படையாகக்கொண்டு ஹைடிரஜன் பெராக்ஸைடைத் தொழிற்சாலை முறையில் தயாரிக்கலாம்.

மின்சார முறை: சல்பூரிக் அமிலத்தை மின்பகுப்பிற்கு உட்படுத்தினால் ஹைடிரஜன் பெராக்ஸைடு உண்டாகிறது. இதற்கு 60% சல்பூரிக் அமிலத்தை 0° வெப்பநிலையில் பிளாட்டினம் நேர் மின்முனையைப் பயன்படுத்தி மின்பகுப்புச் செய்யவேண்டும்.

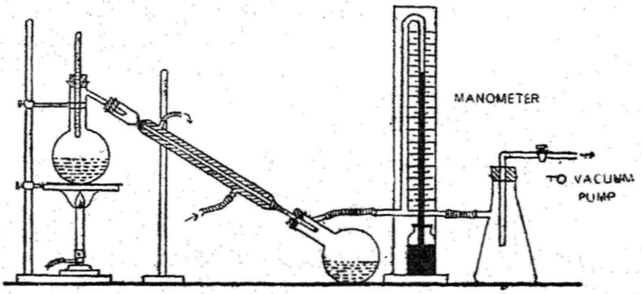
$$H_2SO_4 \rightarrow H^+ + HSO_4^-$$

நேர் மின்முனை $2HSO_4^- - 2e \rightarrow H_2S_2O_8$

$$H_2S_2O_8 + H_2O \rightarrow H_2SO_5 + H_2SO_4$$

$$H_2SO_5 + H_2O \rightarrow H_2SO_4 + H_2O_2$$

மின்பகுப்பின் முடிவில் கிடைக்கும் கரைசலை 80°—90° வெப்பநிலையில் குறைவான அழுத்தத்தில் காய்ச்சி வடித்தால் 30% ஹைடிரஜன் பெராக்ஸைடு கிடைக்கிறது. இம்முறை மிகவும் அதிகமாக ஹைடிரஜன் பெராக்சைடைத் தயாரிக்கத் தொழிற்சாலைகளில் பயன்படுத்தப் படுகிறது.



CONCENTRATION OF HYDROGEN PEROXIDE BY DISTILLATION UNDER REDUCED PRESSURE

படம் 10.

ஹைடிரஜன் பெராக்சைடைப் பல வழிகளில் அடர்ப்பிக்கலாம். பிளாட்டினம் பாத்திரத்தில் ஹைடிரஜன் பெராக்சைடை எடுத்துக் கொண்டு 70° வெப்பநிலையில் ஆவியாக்குவதன் மூலம் 45% ஹைடிரஜன் பெராக்சைடை அடையலாம்.

மிக நீர்த்த ஹைடிரஜன் பெராக்சைடு கரைசலை உறைய வைத்தால் நீர் ஐஸாக மாறிவிடுகிறது. எஞ்சியுள்ள திரவத்தில் ஹைடிரஜன் பெராக்ஸைடு அதிகமாக இருக்கும்.

சாதாரணமான அழுத்தநிலையில் ஹைடிரஜன் பெராக்சைடைச் சூடு செய்தால் இது சிதைகிறது. ஆனல், குறைவான அழுத்தத்தில் காய்ச்சி வடித்தால் அதிகமாகச் சிதைவடையாமல் இது கிடைக்கிறது. 15 m.m. அழுத்தத்தில் 35°C ஹைடிரஜன் பெராக்ஸைடு கரைசலைக் காய்ச்சி வடித்தால் அப்போது நீர்மட்டிலும் ஆவியாகிறது. 75° வெப்ப நிலையில் கிடைப்பதில் மிக அதிக அளவில் ஹைடிரஜன் பெராக்சைடு இருக்கிறது. மேலும், அடர்ப்பிக்கத் திண்ம கார்பன்-டைஆக்சைடையும் ஈதரையும் பயன்படுத்தவேண்டும். அப்போது H_2O_2 முழுவதும் திண்மமாகிறது. சிறிது திண்ம ஹைடிரஜன் பெராக்சைடை அடர் ஹைடிரஜன் பெராக்சைடு கரைசலில் போட்டால் 100% ஹைடிரஜன் பெராக்சைடு ஊசி போன்ற படிகங்களாகக் கிடைக்கிறது.

பண்புகள் : தூய ஹைடிரஜன் பெராக்சைடு பாகு போன்றதும் நிறமற்றதுமான திரவம். இது நைட்டிரிக் அமிலத்தின் மணத்தைப் பெற்றுள்ளது. இதன் ஒப்பு அடர்த்தி 0° வெப்பநிலையில் 1·47 ; இதன் உறைநிலை –1·7° ; கொதிநிலை 144°. இது கொதிநிலையில் வெடிச் சத்தத்துடன் சிதைவடைகிறது. சுத்தமான ஹைடிரஜன் பெராக்சைடு அமிலத்தின் தன்மையை உடையது ; ஆனல், நீர்த்த ஹைடிரஜன் பெராக்ஸைடு கரைசல் நடுநிலைத் தன்மை பெற்றுள்ளது. இருட்டில் ஹைடிரஜன் பெராக்ஸைடு நிலையானது ; கோல்டு, பிளாட்டினம், வெள்ளி போன்ற உலோகங்களுடன் வெடிச்சத்தத்துடன் வினைபுரிகிறது. ஹைடிரஜன் பெராக்ஸைடு நீரில் நன்கு கரைகிறது. நீரற்ற நிலையைவிட நீரில் நன்கு நிலையானதாயுள்ளது ; ஆனல், மெதுவாக இது சிதைவடைகிறது.

$$2H_2O_2 \rightarrow 2H_2O + O_2$$

சுத்தமான ஹைடிரஜன் பெராக்ஸைடும் அதன் நீர்க்கரைசலும் மின்சாரத்தை நன்கு கடத்துகின்றன.

இதனுடைய நீர்க்கரைசல் மிகவும் அமிலத்தன்மையுடையது.

$$H_2O_2 \rightleftharpoons H^+ + HO_2^-$$

சுத்தமான ஹைடிரஜன் பெராக்ஸைடு நீல லிட்மஸ் தாளைச் சிவப்பாக்குகிறது. இது சோடியம் கார்பனேட்டுடன் சேர்ந்து சோடியம் பெராக்சைடைக் கொடுக்கிறது.

$$Na_2CO_3 + H_2O_2 \rightarrow Na_2O_2 + H_2O + CO_2 \uparrow$$

பேரியம் ஹைடிராக்ஸைடுடன் ஹைடிரஜன் பெராக்ஸைடு சேர்ந்து பேரியம் பெராக்ஸைடை வீழ்படிவடையச் செய்கிறது.

$$Ba(OH)_2 + H_2O_2 \rightarrow BaO_2 \downarrow + 2H_2O$$

ஆக்சிஜனேற்றம், ஆக்சிஜன் ஒடுக்கம் ஆகிய இரண்டு குணங்களையும் இது பெற்றிருக்கிறது. அவைகளைக் கீழ்வரும் சமன்பாடுகள் விளக்குகின்றன.

$$H_2O_2 \rightleftharpoons O_2+2H^++2e$$

ஆக்சிஜனேற்றக் குணம்: இது அமிலம் கலந்த ஃபெரஸ் சல்ஃபேட்டை ஃபெரிக் சல்ஃபேட்டாக ஏற்றமடையச் செய்கிறது.

$$2FeSO_4+H_2SO_4+H_2O_2 \rightarrow Fe_2(SO_4)_3+2H_2O$$

அமிலம் கலந்த பொட்டாசியம் அயோடைடு கரைசலினின்று அயோடினை இது வெளியேற்றுகிறது.

$$H_2O_2+2KI+2HCl \rightarrow 2KCl+2H_2O+I_2$$

இம்முறையால் ஹைடிரஜன் பெராக்சைடின் எடையைக் கண்டுபிடிக்கலாம். காரக்கரைசலில் அல்லது நடுநிலையில் இந்த மாற்றம் நடைபெறுவதில்லை.

ஹைடிரஜன் பெராக்சைடு லெட் சல்பைடை லெட் சல்பேட்டாக ஏற்றமடையச் செய்கிறது.

$$PbS+4H_2O_2 \rightarrow PbSO_4+4H_2O$$

இது கீழ்க்கண்ட அமிலங்களை ஏற்றமடையச் செய்கிறது:

$$H_3ASO_3+H_2O_2 \rightarrow H_3ASO_4+H_2O$$

$$H_2SO_3+H_2O_2 \rightarrow H_2SO_4+H_2O$$

அமிலக் கரைசலில் பொட்டாசியம் ஃபெரோசயனைடுடன் ஹைடிரஜன் பெராக்சைடைச் சேர்த்தால் பொட்டாசியம் ஃபெரிசயனைடு உண்டாகிறது.

$$2K_4Fe(CN)_6+H_2SO_4+H_2O_2 \rightarrow 2K_3Fe(CN)_6+K_2SO_4+2H_2O$$

காரக்கரைசல்களில் இதற்கு நேர்மாறான வினை நடக்கிறது.

குரோமேட்டுக் கரைசலுடன் அமிலம், ஹைடிரஜன் பெராக்சைடு, ஈதர் ஆகியவற்றைச் சேர்த்தால் ஈதரில் கரையும் நீலநிற பெர்குரோமிக் அமிலம் உண்டாகிறது. இதேமாதிரி டைட்டனிக் உப்புகள் மஞ்சள் நிற டைட்டேனியம் டிரை ஆக்சைடைக் கொடுக்கின்றன.

$$K_2CrO_4 \xrightarrow{H_2SO_4} K_2Cr_2O_7 \xrightarrow{H_2SO_4} H_2Cr_2O_7$$

$$H_2Cr_2O_7+4H_2O_2 \rightarrow 2CrO_5+3H_2O$$

$$4CrOS+6H_2SO_4 \rightarrow 2Cr_2(SO_4)_3+6H_2O+7[O_2]$$

பெர்குரோமிக் அமிலம் நிலையானதன்று; எளிதில் குரோமிக் சல்பேட்டாக மாறுகிறது. காரக்கரைசலில் ஃபார்மால்டிஹைடுடன் இது வினைபுரிந்து ஃபார்மிக் அமிலத்தைக் கொடுக்கிறது.

$$2HCHO + H_2O_2 \rightarrow 2HCOOH + H_2\uparrow$$

ஆக்சிஜன் ஒடுக்கக் குணம்: அமிலம் கலந்த ஊதா நிறமுள்ள பொட்டாசியம் பெர்மாங்கனேட்டுக் கரைசலை நிறமற்ற மாங்கனஸ், மற்றும் பொட்டாஸியம் சல்ஃபேட்டு உப்புகளாக ஹைட்ரஜன் பெராக்ஸைடு மாற்றுகிறது.

$$2KMnO_4 + 3H_2SO_4 + 5H_2O_2 \rightarrow K_2SO_4 + 2MnSO_4 + 8H_2O + 5O_2$$

பொட்டாசியம் ஃபெரிசயனைடின் காரக் கரைசலுடன் H_2O_2ஐச் சேர்த்தால் பொட்டாசியம் ஃபெரோசயனைடு கிடைக்கிறது.

$$2K_3Fe(CN)_6 + 2KOH + H_2O_2 \rightarrow 2K_4Fe(CN)_6 + 2H_2O + O_2$$

குளோரினுடனும் இது வினைபுரிகிறது.

$$Cl_2 + H_2O_2 \rightarrow 2HCl + O_2$$

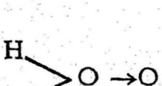
வெள்ளி ஆக்சைடை வெள்ளியாக ஒடுக்கமடையச் செய்கிறது.

$$Ag_2O + H_2O_2 \rightarrow 2Ag + H_2O + O_2$$

ஹைடிரஜன் பெராக்சைடு சிதைவுறும் வினையை மாங்கனிஸ் டைஆக்சைடு, கூழ்நிலைப் பிளாட்டினம் ஆகியவை தூண்டுகின்றன. ஆல்கஹால், கிளிசரின் ஆகியவற்றில் இதைச் சேமித்துவைக்கலாம். நீரற்ற ஹைடிரஜன் பெராக்சைடு அமிலத் தன்மையுள்ளது. இது இரண்டுவித உப்புகளைக் கொடுக்கிறது. பெராக்சைடு, ஆசிட் பெராக்சைடு ஆகிய உப்புகளைக் கொடுக்கிறது: Na_2O_2, மற்றும் $NaHO_2$.

டைஎத்தில் சல்ஃபேட்டுடன் (diethyl sulphate) ஹைடிரஜன் பெராக்சைடைச் சேர்த்தால், டைஎத்தில் பெராக்ஸைடும் $(C_2H_5)_2O_2$, எத்தில் ஹைடிரோபெராக்சைடும் (ethyl hydroperoxide) உண்டாகின்றன.

அமைப்பு: 90° வெப்பநிலையில் ஹைடிரஜன் பெராக்சைடின் ஒப்பு அடர்த்தியிலிருந்து இதனுடைய மூலக்கூறு வாய்பாடு H_2O_2 என அறியப்படுகிறது. இதற்கு ஏதுவான இரண்டு அமைப்புகள் பின் வருமாறு:



I

H–O–O–H

II

முதல் அமைப்பு இதிலுள்ள எளிதில் நீக்கத்தக்க ஆக்சிஜனை விளக்க உதவுகிறது. ஆனால், X-கதிர் ஆய்வுகள் இதற்கு மாறாக உள்ளன. ஆனால், இரண்டாவது அமைப்பை (ஏற்றுக்கொள்ளத்தக்க வழியில்) கீழ்க்கண்ட கருத்துகள் உறுதிப்படுத்துகின்றன.

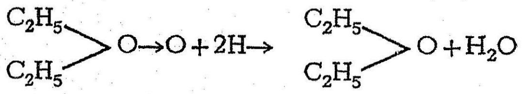
(1) ஹைட்ரஜன் பெராக்சைடு இரண்டுவித உப்புகளை உண்டாக்குகிறது. ஆகையால், இரண்டு (OH) உறுப்புகள் இதில் இருத்தல் வேண்டும்.

(2) டைஎத்தில் சல்ஃபேட்டுடன் இது வினைபுரிந்து டைஎத்தில் பெராக்சைடைக் கொடுக்கிறது. டைஎத்தில் பெராக்சைடை சிங்க், அசிட்டிக் அமிலம் ஆகியவற்றுடன் ஒடுக்கம் செய்தால், எத்தில் ஆல்கஹால் உண்டாகிறது.

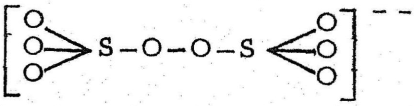
$$H-O-O-H+(C_2H_5)_2SO_4 \rightarrow 2C_2H_5O-O-C_2H_5+H_2SO_4$$

$$C_2H_5O-O-C_2H_5 \xrightarrow[HOAC]{Zn} 2C_2H_5OH$$

ஹைட்ரஜன் பெராக்சைடின் அமைப்பு முதலாவதாக இருந்தால் டைஎத்தில் ஈதர் வேறுவிதமாக வினைபுரிந்திருக்கும்.

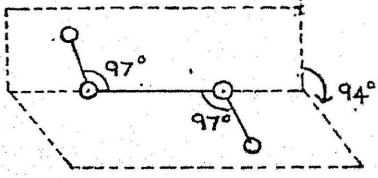


(3) பெர்சல்பேட்டு அயனியின் X-கதிர் ஆய்வுகள் கீழ்க்கண்ட அமைப்பை உறுதிப்படுத்துகின்றன.



பெர்சல்ஃபேட்டு அயனி ஹைட்ரஜன் பெராக்ஸைடின் பெறுதியாகையால் (derivative) இதனுடைய அமைப்பை அது ஒத்திருக்க வேண்டும்.

ஹைட்ரஜன் பெராக்சைடின் அமைப்பைக் கீழ்க்கண்டபடி குறிக்கலாம். திறந்த புத்தகத்தின் மேலுள்ளது போலுள்ளது.



பயன்கள்: சில்க் துணிகள், இறகுகள், மயிர் ஆகியவற்றை வெளுக்கப் பயன்படுகிறது; அறுவைச் சிகிச்சையில் பயன்படுகிறது; வர்ணம் தீட்டிய படங்களின் பழைய நிறத்தைத் திரும்பப் பெறவும் இரசாயனத் தொழிற்சாலையிலும் பயன்படுகிறது. ராக்கெட்டில் எரிபொருளாகப் பயன்படுகிறது. நீர்மூழ்கிக் கப்பல்களில் எரிபொருளாக உபயோகப்படுகிறது.

பண்பறி பகுப்பு: முன்பே விளக்கியபடி பெர்குரோமிக் அமிலச் சோதனையை நிகழ்த்தவும்.

பருமனறி பகுப்பு (Volumetric Analysis): சல்பியூரிக் அமிலம் கலந்த ஹைடிரஜன் பெராக்சைடை மிகையான பொட்டாசிய அயோடைடு கரைசலுடன் சேர்த்து வினைப்படுத்தவும். இதிலிருந்து கிடைக்கும் அயோடினை சோடியம் தயோசல்பேட்டு அளவறி கரைசலுடன் தரம் பார்க்கவேண்டும்.

6. ஆக்ஸிஜன் ஏற்றமும் ஆக்ஸிஜன் ஒடுக்கமும்

(Oxidation and Reduction)

வேதியியல் வினைகளைக் கூட்டு, சிதைவு, பதிலீட்டு என்பன போன்று பலவகையாகப் பிரிக்கின்றோம்; ஆனால், எல்லா வினைகளையும் மேற்படி வகைகளில் பிரித்து அடக்கிவிட முடியாது. பெரும்பாலான எல்லா வினைகளையும் ஏற்றம் இறக்கம் என்ற தலைப்பில் வகைபடுத்திக் காண்பது சிறப்பாக அமையும்.

ஏற்றம் எனப்படுவது ஆக்ஸிஜன் அல்லது எதிர்மின் தன்மையுள்ள தனிமம், உறுப்பு (radical) ஆகியவைகளை ஒரு பொருளுடன் சேர்த்தலோ, ஹைட்ரஜன் அல்லது நேர்மின் தன்மையுடைய தனிமம், உறுப்பு ஆகியவைகளை நீக்குதலோ ஆகும்.

$Mg + O_2 \rightarrow 2MgO$; $4Fe + 3O_2 \rightarrow 2Fe_2O_3$

$SnCl_2 + Cl_2 \rightarrow SnCl_4$; $2FeCl_2 + Cl_2 \rightarrow 2FeCl_3$

$MnO_2 + 4HCl \rightarrow MnCl_2 + 2H_2O + Cl_2$; $H_2S + Cl_2 \rightarrow 2HCl + S$

$2KI + Cl_2 \rightarrow 2KCl + I_2$

ஏற்றத்திற்குக் காரணமாயிருக்கும் பொருள்களை ஏற்றிகள் (oxidising agents) என்கிறோம். அதாவது, ஒரு பொருளுடன் ஆக்ஸிஜன், எதிர்மின் இயல்புடைய தனிமங்கள், உறுப்புகள் ஆகியவைகளைச் சேர்ப்பதற்கும், ஹைட்ரஜன், நேர்மின் இயல்புடைய தனிமங்கள், உறுப்புகள் ஆகியவைகளை நீக்குவதற்கும் உதவியாக இருக்கும் பொருள்களை ஏற்றிகள் என்கிறோம். (உ-ம்) ஆக்ஸிஜன், $K_2Cr_2O_7$, $KMnO_4$, Cl_2, அடர் H_2SO_4, அடர் HNO_3 ஆகியவைகள் சிறந்த ஏற்றிகளாகும்.

ஒடுக்கம் என்பது ஏற்றத்திற்கு நேர்மாறானது. இதன் இலக்கணத்தைப் பின்வருமாறு கூறலாம்: (a) ஹைட்ரஜன் அல்லது

நேர்மின் இயல்புடைய தனிமம், உறுப்பு ஆகியவைகளைச் சேர்த்தல்; (b) ஆக்ஸிஜன், எதிர்மின் இயல்புடைய தனிமம், உறுப்பு ஆகியவைகளை நீக்குதல்.

ஹைட்ரஜன், நேர்மின் தன்மையுடைய தனிமம், உறுப்பு ஆகியவற்றின் எடை விகிதத்தை அதிகரிப்பதையே ஏற்றம் என்றும், ஆக்ஸிஜன், எதிர்மின் இயல்புடைய தனிமம், உறுப்பு ஆகியவற்றின் எடை விகிதத்தைக் குறைப்பதையே ஒடுக்கம் என்றும் குறிப்பிடுகிறோம். மேற்படி ஒடுக்கத்தை விளக்கும் வண்ணம் சில உதாரணங்கள் பின்வருமாறு :

$H_2 + Cl_2 \rightarrow 2HCl$; $2H_2 + O_2 \rightarrow 2H_2O$

$2KBr + Cl_2 \rightarrow 2KCl + Br_2$; $2FeCl_3 + H_2S \rightarrow 2FeCl_2 + 2HCl + S$

$CuO + H_2 \rightarrow Cu + H_2O$; $Fe_2O_3 + 3CO \rightarrow 2Fe + 3CO_2$

$HgCl_2 + SnCl_2 \rightarrow SnCl_4 + Hg$

ஒடுக்கத்திற்குக் காரணமாக இருக்கும் பொருள்களை ஒடுக்கிகள் என்கிறோம் ; அதாவது, மேற்கண்டவற்றைப் போன்ற வினைகள் நடைபெறுவதற்கு உதவியாக இருக்கும் பொருள்களை ஒடுக்கிகள் என்கிறோம். (உ-ம்) $SnCl_2$, $FeSO_4$, H_2S, SO_2 ஹைட்ரஜன் ஆகியவைகள் சிறந்த ஒடுக்கிகளாகும்.

ஏற்றமும் ஒடுக்கமும் ஒரே சமயத்தில் நிகழ்பவை ; வினையில் ஒரு பொருள் ஏற்றம் அடைந்தால் மற்றொன்று ஒடுக்கம் அடைகிறது. உதாரணமாக, அமிலம் கலந்த $KMnO_4$ கரைசலினுள் H_2Sஐச் செலுத்தினால், $KMnO_4$, $MnSO_4$ ஆக ஒடுக்கம் அடைகிறது ; அதே சமயத்தில் H_2S சல்ஃபராக ஏற்றம் அடைகிறது.

$$2KMnO_4 + 3H_2SO_4 + 6H_2S \rightarrow K_2SO_4 + 2MnSO_4 + 8H_2O + 5S \downarrow$$

மேற்கண்ட வினையில் $KMnO_4$ ஏற்றியாக இருத்தலால், H_2Sஐ சல்ஃபராக ஏற்றம் அடையச் செய்கிறது ; H_2S ஒடுக்கியாக இருத்தலால், $KMnO_4$ஐ $MnSO_4$ ஆக ஒடுக்கம் அடையச் செய்கிறது.

ஏற்றம், ஒடுக்கம் ஆகியவற்றின் எலெக்ட்ரான் கொள்கை

வினைகளில் ஏற்றம், ஒடுக்கம் ஆகியவைகள் நிகழ்கின்றன என்று சொல்லுவதைவிட எலெக்ட்ரான் ஏற்றம், எலெக்ட்ரான் ஒடுக்கம் ஆகிய மாறுதல்கள் நிகழ்கின்றன என்று சொல்லுவதே மிகவும் பொருத்தமாகும். ஸ்டேனஸ் குளோரைடு, மெர்குரிக் குளோரைடுடன் வினைப்படும்பொழுது ஸ்டேனிக் குளோரைடாக ஏற்றம் அடைகிறது ;

அதே சமயத்தில் மெர்குரிக் குளோரைடு, மெர்குரஸ் குளோரைடாக ஒடுக்கம் அடைகிறது.

$$SnCl_2+2HgCl_2 \rightarrow SnCl_4+2HgCl$$

இவ்வினையில் $SnCl_2$, $SnCl_4$ ஆக ஏற்றம் அடையும்பொழுது Sn-னுடைய நேர் இணைதிறன் இரண்டிலிருந்து நான்காக உயர்கிறது ($Sn^{+2} \rightarrow Sn^{+4}$); இம்மாற்றம் நிகழ்வதற்கு Sn^{+2} அயனி இரண்டு எலெக்ட்ரான்களை இழந்தாக வேண்டும்.

$$Sn^{++}-2e^- \rightarrow Sn^{++++}$$

ஆகையினால், $SnCl_2$, $SnCl_4$ ஆக ஏற்றம் அடையும்பொழுது டின் அயனி எலெக்ட்ரான் ஒடுக்கம் நிகழ்கிறது என அறிகிறோம்.

மேற்படி வினையில், $HgCl_2$, $HgCl$ ஆக ஒடுக்கம் அடையும் பொழுது, மெர்குரியினுடைய நேர் இணைதிறன், இரண்டிலிருந்து ஒன்றாகக் குறைகிறது ($Hg^{+2} \rightarrow Hg^+$). இம் மாற்றம் நிகழ்வதற்கு Hg^{+2} அயனி ஓர் எலெக்ட்ரானை ஏற்றாக வேண்டும்.

$$Hg^{+2}+e^- \rightarrow Hg^+$$

$$\therefore\ 2Hg^{+2}+2e^- \rightarrow 2Hg^+$$

ஆகையினால், $HgCl_2$, $HgCl$ ஆக ஒடுக்கம் அடையும்பொழுது எலெக்ட்ரான் ஏற்றம் நிகழ்கிறது என அறிகிறோம்.

எனவே, எலெக்ட்ரான் கொள்கைப்படி, ஓர் அணுவின் நேர் இணை திறன் அதிகரித்தல், (அல்லது) எதிர் இணைதிறன் குறைதல் ஆகிய மாற்றங்களை எலெக்ட்ரான் ஒடுக்கம் என்றும், ஓர் அணுவின் நேர் இணைதிறன் குறைதல், (அல்லது) எதிர் இணைதிறன் அதிகரித்தல் ஆகிய மாற்றங்களை எலெக்ட்ரான் ஏற்றம் எனவும் கொள்ளலாம். இதன் அடிப்படையில் இனி ஏற்றம் என்ற சொல் எலெக்ட்ரான் ஒடுக்கத்தையும், ஒடுக்கம் என்ற சொல் எலெக்ட்ரான் ஏற்றத்தையும் குறிக்கும்.

$$2KI+2FeCl_3 \rightarrow 2FeCl_2+2KCl+I_2$$

இவ்வினையில் பொட்டாசியம் அயோடைடு, அயோடினாக ஏற்றம் அடைகிறது; அதே சமயத்தில் ஃபெரிக் குளோரைடு, ஃபெரஸ் குளோரைடாக ஒடுக்கம் அடைகிறது. எனவே, மேற்கண்ட அடிப் படையின்படி சமன்பாடுகளைப் பின்வருமாறு குறிக்கலாம். இதை அயனி-எலெக்ட்ரான் சமன்பாடுகள் (ion-electron equations) என்பர்.

$2I^- - 2e^- \rightarrow 2I(I_2)$ (எலெக்ட்ரான் ஒடுக்கம்)

$2Fe^{+++}+2e^- \rightarrow 2Fe^{++}$ (எலெக்ட்ரான் ஏற்றம்)

அல்லது,

$$2I^- + 2Fe^{+++} \rightarrow I_2 + 2Fe^{++}$$

ஆகவே, எல்லா எலெக்ட்ரான் ஏற்ற–ஒடுக்க வினைகளிலும், இழக்கப்பட்ட எலெக்ட்ரான்களின் எண்ணிக்கை ஏற்றுக்கொள்ளப்பட்ட எலெக்ட்ரான்களின் எண்ணிக்கைக்குச் சரிசமமாக இருக்கும்.

எலெக்ட்ரான் ஏற்றமும் ஒடுக்கமும் ஒரே சமயத்தில் நிகழ்வதால், ஓர் அணு எலெக்ட்ரானை இழந்தால் மற்றொன்று அதை ஏற்றுக் கொள்கிறது. எலெக்ட்ரானை ஏற்றுக்கொள்ளும் தனிமத்தைப் பெற்றுள்ள சேர்மத்தை ஆக்சிஜன் ஏற்றி (சுருக்கமாக ஏற்றி —oxidising agent) எனவும், எலெக்ட்ரானை இழக்கக்கூடிய தனிமத்தைப் பெற்றுள்ள சேர்மத்தை ஆக்சிஜன் ஒடுக்கி (சுருக்கமாக ஒடுக்கி —reducing agent) எனவும் அழைக்கலாம். உதாரணமாக, மேற்கண்ட வினையில் KI, $SnCl_2$ ஆகியவை ஒடுக்கிகளாகவும், ஃபெரிக் குளோரைடு, $HgCl_2$ ஆகியவை ஏற்றிகளாகவும் செயல் புரிகின்றன.

ஏற்ற–ஒடுக்க இணை (Oxidation-reduction Pair): ஓர் அணு அல்லது அயனியை ஏற்றம் அடையச் செய்த பிறகு, தகுந்த ஒடுக்கியைக் கொண்டு அவைகளை ஒடுக்கம் அடையச் செய்து மீண்டும் பெறலாம். உதாரணமாக, Fe^{++} அயனியை ஏற்றம் அடையச் செய்தால் Fe^{+3} அயனி உண்டாகிறது; Fe^{+3} அயனியை ஒடுக்கம் அடையச் செய்து மீண்டும் Fe^{++} அயனியைப் பெறலாம். எனவே, மீள் வினையைக் குறிக்கும் சமன்பாடு பின்வருமாறு :

$$Fe^{+++} + e^- \rightleftharpoons Fe^{++}$$

ஓர் அணு அல்லது அயனி தன் இணைதிறனில் உயர்ந்த நிலையில் இருக்கும்பொழுது (Fe^{+++}) ஏற்றியாகவும், குறைந்த நிலையில் இருக்கும்பொழுது (Fe^{++}) ஒடுக்கியாகவும் செயல்படுகிறது; இது போன்ற இணையை (Fe^{+3}, Fe^{+2}) ஏற்ற–ஒடுக்க இணை என்கிறோம். சோடியம், சோடியம் அயனி, அயோடின், அயோடைடு அயனி ஆகியவற்றையும் இதற்கு உதாரணங்களாகக் கூறலாம்.

$$Na \rightleftharpoons Na^+ + e^-$$
$$I + e^- \rightleftharpoons I^-$$

ஹைட்ரஜனைப் பொதுவாக ஒடுக்கி எனக் கருதுகிறோம். ஆனால், ஹைட்ரஜன் அயனியை எடுத்துக்கொள்வோமேயானால் அது ஏற்றியாகச் செயல்புரிகிறது.

$$H^{\circ} \underset{\text{எலக்ட்ரானை ஏற்கிறது}}{\overset{\text{எலக்ட்ரானை வழங்குகிறது}}{\rightleftharpoons}} H^{+}$$

அதாவது, H° எலெக்ட்ரானை வழங்குவதன் மூலம் ஒடுக்கியாகவும், H^{+} எலெக்ட்ரானை ஏற்பதன் மூலம் ஏற்றியாகவும் செயல்படுகின்றன.

வேதிச் சமன்பாடுகளை எழுதும் முறை : சமன்பாடுகளை எளிய முறையில் சமன் செய்வத்ற்காக அயனி-எலெக்ட்ரான் முறை (ion-electron method) கையாளப்படுகிறது. இம்முறை நீரிய கரைசலில் நடைபெறும் அயனி வினைகளுக்கு (ionic reactions) மட்டும்தான் பயன்படும்.

(a) அமிலத் தன்மையுள்ள சூழ்நிலையில் சமன்பாடுகளை அயனி-எலெக்ட்ரான் முறையில் சமன் செய்ய, பின்கண்ட முறைகளைக் கொடுக்கப்பட்டுள்ள வரிசையில் கையாளவேண்டும்.

(1) ஆக்ஸிஜன், ஹைட்ரஜன் ஆகியவற்றைத் தவிர மற்ற அணுக்களைச் சமன் செய்யவேண்டும்; (2) ஆக்ஸிஜனைச் சமன் செய்வதற்கு, தேவைப்படும் நீர் மூலக்கூறுகளைச் சேர்த்துக்கொள்ளவேண்டும்; (3) ஹைட்ரஜனைச் சமன் செய்வதற்கு, தேவைப்படும் H^{+} அயனிகளைச் சேர்க்கவேண்டும்; (4) இப்பொழுது சமன்பாட்டின் இரு பக்கமும் மின்னேற்றம் சமமாக இருக்கச் செய்யவேண்டும்; (5) இரண்டு பாதி சமன்பாடுகளையும் ஒன்ருகச் சேர்க்கவேண்டும்; சேர்க்கும்பொழுது இரண்டிலும் காணப்படும் எலெக்ட்ரான்களின் எண்ணிக்கை சமமாக இருக்கவேண்டும்; (6) முடிந்தவரை இரு பக்கமும் காணப்படும் ஒரே உறுப்புகளை நீக்கவேண்டும்.

மேற்கண்டவற்றைப் பயன்படுத்தி $KMnO_4$ அமிலமயத்தில் $FeSO_4$-வுடன் வினைப்படுவதைப் பின்வருமாறு சமன் செய்யலாம்:

அமில நிலையில் $KMnO_4$ ஏற்றியாகச் செயல்படுவதால், MnO_4^- அயனி Mn^{+2}ஆக ஒடுக்கம் அடைகிறது; $FeSO_4$ ஒடுக்கியாதலால், Fe^{+2} அயனி Fe^{+3} அயனியாக ஏற்றம் அடைகிறது.

$$Fe^{+2} \rightarrow Fe^{+3}$$

இதில் இரு பக்கமும் Fe அணு சமமாக உள்ளது. இரு பக்கமும் மின்னேற்றத்தைச் சமன் செய்ய Fe^{+3}-உடன் ஓர் எலெக்ட்ரான் சேர்க்க வேண்டும்.

$$Fe^{+2} \rightarrow Fe^{+3} + e^- \quad \text{(ஒரு பாதி சமன்பாடு)}$$

$$MnO_4^- \rightarrow Mn^{+2}$$

இரு பக்கமும் ஆக்ஸிஜனைச் சமன்செய்ய, Mn^{+2} பக்கத்தில் நான்கு நீர் மூலக்கூறுகள் சேர்க்கவேண்டும்.

$$MnO_4^- \rightarrow Mn^{+2} + 4H_2O$$

அமிலமயமானதால், ஹைட்ரஜனைச் சமன்செய்ய இடப்பக்கம் தேவைப்படும் ($8H^+$) H^+ அயனிகள் சேர்க்கப்படுகின்றன.

$$8H^+ + MnO_4^- \rightarrow Mn^{+2} + 4H_2O$$

இரு பக்கமும் மின்னேற்றம் பின்வருமாறு சமன் செய்யப்படுகிறது :

$$5e^- + 8H^+ + MnO_4^- \rightarrow Mn^{+2} + 4H_2O$$

(மற்றொரு பாதி சமன்பாடு)

இரண்டு பாதி சமன்பாடுகளையும் சேர்க்க,

(i) $5e^- + 8H^+ + MnO_4^- \rightarrow Mn^{+2} + 4H_2O$

(ii) $5Fe^{+2} \rightarrow 5Fe^{+3} + 5e^-$

$$8H^+ + MnO_4^- + 5Fe^{+2} \rightarrow Mn^{+2} + 5Fe^{+3} + 4H_2O$$

MnO_4^-, Mn^{+2}ஆக ஒடுக்கம் அடைகிறது; இதற்குத் தேவைப்படும் எலெக்ட்ரான்கள் ஐந்தாகும்.

$$MnO_4^- + 5e^- \rightarrow Mn^{+2} + 4O^{-2}$$

எனவே, மேற்கண்ட மாற்றம் ஐந்து எலெக்ட்ரான்களால் ஆனது. மேலும், Fe^{+2} அயனி Fe^{+3} அயனியாக எலெக்ட்ரான் ஒடுக்கம் அடைகிறது ; இம்மாற்றத்தில் ஓர் எலெக்ட்ரான் இழக்கப்படுகிறது.

$$Fe^{+2} \xrightarrow{-e^-} Fe^{+3}$$

எனவே, மேற்கண்ட மாற்றத்தை ஓர் எலெக்ட்ரான் மாற்றம் எனக் கொள்ளலாம்.

(2) காப்பர் சுமாரான அடர் நைட்ரிக் அமிலத்துடன் வினைப்படும் பொழுது, NO_3^- அயனி NOஆக மாற்றம் அடைகிறது ; Cu°, Cu^{+2} அயனியாக மாறுகிறது.

(a) $NO_3^- \rightarrow NO$

$NO_3^- \rightarrow NO + 2H_2O$

$4H^+ + NO_3^- \rightarrow NO + 2H_2O$

$4H^+ + NO_3^- + 3e^- \rightarrow NO + 2H_2O$ (ஒரு பாதி சமன்பாடு)

(b) $Cu^\circ \rightarrow Cu^{+2}$

$Cu^\circ \rightarrow Cu^{+2} + 2e^-$ (மற்றொரு பாதி சமன்பாடு)

(i) $3Cu^{\circ} \rightarrow 3Cu^{+2} + 6e^-$

(ii) $[3e^- + 4H^+ + NO_3^- \rightarrow NO + 2H_2O] \times 2$

$$3Cu + 8H^+ + 2NO_3^- \rightarrow 3Cu^{+2} + 2NO + 4H_2O$$

காரத்தன்மையுள்ள சூழ்நிலையில் சமன்பாடுகளைச் சமன் செய்ய மேற்கண்ட அடிப்படைக் கருத்துகளையே கையாளலாம்; ஆனால், முடிவில் எத்தனை H^+ அயனிகள் இருக்கின்றனவோ அத்தனை OH^- அயனிகளை இரண்டு பக்கமும் சேர்க்கவேண்டும்; ஏனெனில், இவ்வினை காரத்தன்மையான சூழ்நிலையில் நிகழ்கிறது.

(1) காரமயமான $KBrO$ஐ $(NH_4)_2SO_4$-வுடன் வினைப்படுத்தினால், BrO^- அயனி Br^- அயனியாக ஒடுக்கம் அடைகிறது; அதே சமயத்தில் NH_4^+ அயனி N_2ஆக ஏற்றம் அடைகிறது. இவ்வினையைப் பின்வருமாறு சமன் செய்யலாம்:

(i) $BrO^- \rightarrow Br^-$

$BrO^- \rightarrow Br^- + H_2O$

$2H^+ + BrO^- \rightarrow Br^- + H_2O$

$2e^- + 2H^+ + BrO^- \rightarrow Br^- + H_2O$ (ஒரு பாதி சமன்பாடு).

(ii) $NH_4^+ \rightarrow N_2$

$2NH_4^+ \rightarrow N_2 + 8H^+$

$2NH_4^+ \rightarrow N_2 + 8H^+ + 6e^-$ (மற்றொரு பாதி சமன்பாடு).

இரண்டையும் சேர்க்க,

(ii) $2NH_4^+ \rightarrow N_2 + 8H^+ + 6e^-$

(i) $[2e^- + 2H^+ + BrO^- \rightarrow Br^- + H_2O] \times 3$

$$2NH_4^+ + 3BrO^- \rightarrow 3Br^- + N_2 + 3H_2O + 2H^+$$

$$2NH_4^+ + 3BrO^- + 2OH^- \rightarrow 3Br^- + N_2 + 3H_2O + [2H^+ + 2OH^-]$$

$$2NH_4^+ + 3BrO^- + 2(OH)^- \rightarrow 3Br^- + N_2 + 5H_2O$$

ஏற்றியின் சமான எடை
(Equivalent Weight of Oxidising Agent)

பொட்டாசியம் பெர்மாங்கனேட்டு அமிலமயத்தில் கீழ்வருமாறு வினை புரிந்து ஆக்ஸிஜனை விலக்குகிறது:

$$2KMnO_4 + 3H_2SO_4 \rightarrow K_2SO_4 + 2MnSO_4 + 3H_2O + 5[O]$$

$(2 \times 158 = 316)$ $(5 \times 16 = 80)$

அதாவது, 80 கி. ஆக்சிஜன் 316 கி. $KMnO_4$-லிருந்து வெளியேறுகிறது. எனவே, 8 கி. ஆக்சிஜனை வெளியேற்றத் தேவைப்படும் $KMnO_4$-ன் எடை $=\frac{316}{10}=31{\cdot}6$ கி. ஆகவே, பொட்டாசியம் பெர்மாங்கனேட்டின் சமான எடை $=31{\cdot}6$ ஆகும்.

எலெக்ட்ரான் கொள்கைப்படி, $KMnO_4$-ன் சமான எடையைக் கணக்கிடப் பின்வரும் முறையைக் கையாளலாம்: இங்கு MnO_4^- அயனி, Mn^{+2} அயனியாக ஒடுக்கம் அடைகிறது; இவ்வாறு மாறும் பொழுது MnO_4^- அயனி ஐந்து எலெக்ட்ரான்களை ஏற்கிறது.

$$MnO_4^- + 5e^- \rightarrow Mn^{+2} + 4[O]^{-2}$$

எனவே, $KMnO_4$-ன் சமான எடை $= \frac{1}{5}$ மூலக்கூறு எடை

$$= \frac{158}{5} = 31{\cdot}6$$

அதாவது, ஏற்றியின் மூலக்கூறு எடையை, அதிலிருக்கும் எலெக்ட்ரான் ஏற்கும் தனிமத்திற்குத் தேவைப்படும் எலெக்ட்ரான்களின் எண்ணிக்கையால் வகுத்து, ஏற்றியின் சமான எடையைப் பெறலாம்.

$Mn^{+7} + \boxed{5e^-} \rightarrow Mn^{+2}$ இதை ஐந்து எலெக்ட்ரான் மாற்றம் எனலாம்.

(2) பொட்டாசியம் டைகுரோமேட்டு அமிலத்தில் கீழ்வருமாறு வினை புரிந்து ஆக்ஸிஜனை விலக்குகிறது:

$$\underset{294}{K_2Cr_2O_7} + 4H_2SO_4 \rightarrow K_2SO_4 + Cr_2(SO_4)_3 + 4H_2O + \underset{[3\times16=48]}{3[O]}$$

ஆகவே, $K_2Cr_2O_7$-னுடைய சமான எடை $=\frac{294}{6}=49$. மேற்கண்டபடி எலெக்ட்ரான் கொள்கைப்படியும் இதன் சமான எடையைக் கணக்கிடலாம். $Cr_2O_7^{-2}$ அயனி $2Cr^{+3}$ அயனியாக எலெக்ட்ரான் ஏற்றம் அடையும்போது $Cr_2O_7^{-2}$ ஆறு எலெக்ட்ரான்களை ஏற்கிறது. இதை ஆறு எலெக்ட்ரான் மாற்றம் எனலாம்.

$$Cr_2O_7^{-2} + 6e^- \rightarrow 2Cr^{+3} + 7O^{-2}$$

அல்லது $2Cr^{+6} + \boxed{6e^-} \rightarrow 2Cr^{+3}$

ஆகவே, $K_2Cr_2O_7$-னுடைய சமான எடை $= \frac{1}{6}$ மூலக்கூறு எடை

$$= \frac{294}{6} = 49$$

ஒடுக்கியின் சமான எடை
(Equivalent Weight of Reducing Agent)

(1) சல்ஃபூரஸ் அமிலம் ஒடுக்கியாகச் செயல்படுகிறது. இது ஹைட்ரஜன் பெராக்ஸைடுடன் வினைப்படும்பொழுது, SO_3^{--} அயனி SO_4^{--} அயனியாக எலெக்ட்ரான் ஒடுக்கம் அடைகிறது.

$$H_2SO_3 + H_2O_2 \rightarrow H_2SO_4 + H_2O$$
$$SO_3^{-2} + O^{-2} - 2e^- \rightarrow SO_4^{-2}$$
அல்லது, $S^{+4} - \boxed{2e^-} \rightarrow S^{+6}$

ஆகவே SO_3^{-2} அயனி SO_4^{-2} அயனியாக ஏற்றம் அடையும்பொழுது இரண்டு எலெக்ட்ரான்களை இழக்கிறது. எனவே, சல்ஃபூரஸ் அமிலத்தின் சமான எடை $= \frac{1}{2}$ மூலக்கூறு எடை; அதாவது ஒடுக்கியின் மூலக்கூறு எடையை, அச்சேர்மத்திலிருக்கும் எலெக்ட்ரான் வழங்கும் தனிமம் (சல்ஃபர்) இழக்கும் எலெக்ட்ரான்களின் எண்ணிக்கையால் வகுத்து, ஒடுக்கியின் சமான எடையைப் பெறலாம்.

(2) ∴பெரஸ் சல்ஃபேட்டு ஒடுக்கியாகச் செயல்பட்டு அமிலமய $KMnO_4$வுடன் வினைபுரிந்து $Fe_2(SO_4)_3$ஆக ஏற்றம் அடைகிறது.

$$2KMnO_4 + 3H_2SO_4 \rightarrow K_2SO_4 + 2MnSO_4 + 3H_2O + 5[O]$$
$$5[O] + 10FeSO_4 + 5H_2SO_4 \rightarrow 5Fe_2(SO_4)_3 + 5H_2O.$$

இங்கு Fe^{+2} அயனி, Fe^{+3} அயனியாக எலெக்ட்ரான் ஒடுக்கம் அடைகிறது.

$$10FeSO_4 \rightarrow 5Fe_2(SO_4)_3$$
$$10FeSO_4 + 5SO_4^{-2} - 10e^- \rightarrow 5Fe_2(SO_4)_3$$
$$2FeSO_4 + SO_4^{-2} - 2e^- \rightarrow Fe_2(SO_4)_3$$
$$2Fe^{++} - 2e^- \rightarrow 2Fe^{+3}$$
$$\therefore Fe^{++} - \boxed{e^-} \rightarrow Fe^{+3}$$

இது ஓர் எலெக்ட்ரான் மாற்றம் எனப்படும்; ஆகையினால் ஃபெரஸ் சல்பேட்டின் சமான எடை, அதன் மூலக்கூறு எடையையே [278] குறிக்கும்.

(3) ஆக்ஸாலிக் அமிலம் பொட்டாசியம் பெர்மாங்கனேட்டுடன் அமிலமயத்தில் ஒடுக்கியாகப் பின்வருமாறு செயல்படுகிறது :

$$2KMnO_4 + 3H_2SO_4 \rightarrow K_2SO_4 + 2MnSO_4 + 3H_2O + 5[O]$$
$$5[O] + 5H_2C_2O_4 \rightarrow 10CO_2 + 5H_2O$$

மேற்கண்ட வினையில் $C_2O_4^{-2}$ அயனி CO_2ஆக எலெக்ட்ரான் ஒடுக்கம் அடைகிறது.

$$5C_2O_4^{-2} \rightarrow 10CO_2$$

$$C_2O_4^{-2} \rightarrow 2CO_2$$

$$C_2O_4^{-2} - \boxed{2e^-} \rightarrow (C_2O_4) = 2CO_2$$

இதை இரண்டு எலெக்ட்ரான் மாற்றம் எனலாம்; ஆகையினுல் ஆக்ஸாலிக் அமிலத்தின், $H_2C_2O_4 \cdot 2H_2O$ சமான எடை $= \frac{1}{2}$ மூலக்கூறு எடை $= \frac{126}{2} = 63$. இதுபோல எல்லா ஏற்ற-ஒடுக்க வினைகளிலும், எலெக்ட்ரான் ஏற்கும், வழங்கும் சேர்மங்களுடைய சமான எடைகளை வினையில் ஈடுபடும் எலெக்ட்ரான்களின் எண்ணிக்கையைக் கொண்டு கணக்கிடலாம்.

ஏற்ற எண் (Oxidation Number): ஏற்ற எண் எனப்படுவது மின் தன்மையைக் குறிக்கும் இணைதிறன் எண்ணுகும் (valency number). இணைதிறன் எண் என்பது ஓர் அணுவின் இணைதிறன் எத்தனை என்பதை மட்டும் குறிக்கும். உதாரணமாக, Na, Cl, Mg, Al, C ஆகிய அணுக்களின் இணைதிறன் எண் முறையே 1, 1, 2, 3, 4 ஆகும்; ஆனுல், ஏற்ற எண் என்பது அவைகளின் இணை திறன் எத்தனை என்று காட்டுவதுடன் அவைகளின் மின்தன்மையையும் குறிக்கும். உதாரணமாக, Na, Cl, Mg, O, Al ஆகியவற்றின் ஏற்ற எண்கள் முறையே, $+1$, -1, $+2$, -2, $+3$ ஆகும். இதனுல் சேர்மத்திலுள்ள ஒரு தனிமத்தின் எலெக்ட்ரான் அமைப்பை விரிவாகத் தெரிந்து கொள்ளாமலேயே அதன் இணைதிறனைக் கணக்கிட்டுக் கண்டறியலாம்.

7. நீர்

தோற்றம் : பூமியின் மேற்பரப்பில் 75% நீர் காணப்படுகிறது. வாயு மண்டலத்தில் நீராவியாக இது காணப்படுகிறது. மனித உடலில் 65% நீரும் தாவரங்களில் 90% நீரும் இருக்கிறது. தாவரங்களும் மனிதர்களும் உயிர்வாழ நீர் இன்றியமையாதது என்பது அறிந்ததே. இயற்கையில் நீர் பலவகையாகக் கிடைக்கிறது. மழை நீர், ஆற்று நீர், ஊற்றுநீர், கடல்நீர், கிணற்றுநீர் எனப் பலவகையாகும். கடல்நீரில் பல வகையான உப்புகள் காணப்படுகின்றன. சோடியம் குளோரைடு, மக்னீசியம் குளோரைடு ஆகியவை கடல் நீரில் உள்ளன. இதில் 3·5% உப்புகள் கரைந்துள்ளன. இதில் 2·6% சோடியம் குளோரைடாகும். கால்சியம், மக்னீசியம் ஆகியவைகளின் குளோரைடுகள், புரோமைடுகள், சல்பேட்டுகள் ஆகிய உப்புகளும் கடல் நீரில் உள்ளன; சில சமயம் அயோடைடுகளும் காணப்படுகின்றன. டெட்ஸீ (Deadsea) என்னும் கடல் நீரில் அதிகமான அளவு (23%) உப்புகள் இருக்கின்றன; ஆகையால் இக்கடல்களில் பிராணிகள் இறந்துபடுகின்றன. இத்தகைய கடல்கள் ஜோர்டான், இஸ்ரேல் ஆகிய நாடுகளில் இருக்கின்றன.

பண்புகள் : இது மிகக் குறைந்த அளவில் அயனிகளாகின்றது. இதில் உள்ள ஹைடிரஜன் அயனியின் அளவு 10^{-7}; இதனுடைய அயனிப் பெருக்கம் 10^{-14}. இதற்கு மிக அதிகமான மின்கடத்தா மாறிலி உண்டு. இதில் மற்றப் பொருட்கள் எளிதில் அயனிகளாகின்றன. ஆகையால் இது ஒரு சிறந்த கரைப்பானகப் பயன்படுகிறது. இதனுடைய ஒப்பு அடர்த்தி 4° வெப்பநிலையில் மிக அதிகமாக இருக்கிறது; மற்ற வெப்பநிலைகளில் ஒப்பு அடர்த்தி குறைவாக இருக்கிறது. 4° வெப்பநிலையில் இதன் ஒப்பு அடர்த்தி 1 ஆகும். சுய வெப்பம், உறைதலின் உள்ளுறை வெப்பம் (latent heat), கொதித்தலின் உள்ளுறை வெப்பம் ஆகியவை நீரிற்கு மிகவும் அதிகம்.

சுத்தமான நீர் நிறமற்ற, மணமற்ற, சுவையற்றது. இது 0° வெப்பநிலையில் 760 mm. அழுத்தத்தில் உறைகிறது; 100° வெப்ப

நிலையில் கொதிக்கிறது. இதனுடைய உறைதல் உள்ளுறை வெப்பம் 79·9 கலோரிகள்; கொதித்தலின் உள்ளுறை வெப்பம் 539·55 கலோரிகள். இது வெப்பத்தை எளிதில் கடத்துவதில்லை; மின்சாரத்தையும் குறைவாகத்தான் கடத்துகிறது.

நீர் ஒரு நிலையான சேர்மம்; அதிகமான வெப்பநிலைகளில்கூட மிகக் குறைவாகத்தான் சிதைவடைகிறது. 2656° வெப்பநிலையில் 11% தான் சிதைவடைகிறது.

$$2H_2O + 69000 \rightleftharpoons 2H_2 + O_2$$

நீர் நடுநிலையான பொருள். ஆனால், அமிலத்தைச் சேர்க்கும்போது அமிலத் தன்மையையும் காரத்தைக் கரைத்தால் காரத் தன்மையையும் நீர் அடைகிறது. நேர்மின்தன்மையின் அடிப்படையில் வரிசைப் படுத்தப்பட்டுள்ள உலோகங்களின் வரிசையில் கோபால்ட்டுக்கு மேலுள்ள உலோகங்கள் எல்லாம் நீருடன் வினைப்படுகின்றன. சோடியம், பொட்டாசியம், கால்சியம் முதலிய உலோகங்கள் நீருடன் வினைபுரிந்து உலோக ஹைடிராக்சைடுகளையும் ஹைடிரஜனையும் கொடுக்கின்றன. மக்னீசியம் சூடான நீருடன் வினைபுரிகிறது. சிங்க், இரும்பு போன்ற உலோகங்கள் நீராவியுடன் வினைப்படுகின்றன. அலோகங்கள் பொதுவாக நீருடன் வினைபுரிவதில்லை. ஆனால், ஹாலஜன்கள் இதனுடன் வினைபுரிகின்றன.

$$2F_2 + 2H_2O \rightarrow 4HF + O_2$$
$$3F_2 + 3H_2O \rightarrow 6HF + O_3$$
$$Cl_2 + H_2O \rightarrow HCl + HClO$$
$$Br_2 + H_2O \rightarrow HBr + HBrO$$

கார்பன் நீராவியுடன் 1000° வெப்பநிலையில் வினைப்பட்டு நீர் வாயுவைக் கொடுக்கிறது. சிலிகனும் இதனுடன் சிறிதளவு வினைப் படுகிறது.

$$C + H_2O \rightarrow CO + H_2$$
$$Si + 2H_2O \rightarrow SiO_2 + 2H_2$$

கார உலோக ஆக்சைடுகளும், கார மண் உலோக ஆக்சைடுகளும் நீரில் கரைந்து காரங்களைக் கொடுக்கின்றன.

$$Na_2O \rightarrow NaOH;\ CaO \rightarrow Ca(OH)_2;\ BaO \rightarrow Ba(OH)_2$$

அலோக ஆக்சைடுகள் நீரில் கரைந்து அமிலங்களைக் கொடுக்கின்றன.

$$SO_3 \rightarrow H_2SO_4;\ CO_2 \rightarrow H_2CO_3;\ P_2O_5 \rightarrow H_3PO_4$$

உலோகக் கார்பைடுகள், ஹைடிரைடுகள், நைட்டிரைடுகள், பாஸ்பைடுகள் ஆகியவை நீருடன் வினைப்படுகின்றன :

$$Al_4C_3+12H_2O \rightarrow 4Al(OH)_3+3CH_4$$
$$CaC_2+2H_2O \rightarrow Ca(OH)_2+C_2H_2$$
$$NaH+H_2O \rightarrow NaOH+H_2$$
$$Mg_3N_2+6H_2O \rightarrow 3Mg(OH)_2+2NH_3$$
$$Ca_3P_2+6H_2O \rightarrow 3Ca(OH)_2+2PH_3$$

ஒரு சேர்மம் நீரால் பகுக்கப்படுமானல் அவ்வினையை நீர்ப்பகுப்பு (hydrolysis) என்று கூறுகிறோம்.

$$PCl_3+3H_2O \rightarrow H_3PO_3+3HCl$$
$$SO_2Cl_2+2H_2O \rightarrow H_2SO_4+2HCl$$

நீர் வினைவேகமாற்றியாகச் செயல்படுதல் (Water as a Catalyst) : நீர் வினைவேகமாற்றியாகவும் வினைபுரிகிறது. ஈரமற்ற காற்றில் இரும்பு துருப்பிடிப்பதில்லை. உலர்ந்த கார்பன் மானுக்சைடும் ஆக்சிஜனும் எரிந்து கார்பன்-டை-ஆக்சைடைக் கொடுப்பதில்லை. உலர்ந்த அம்மோனியாவும் ஹைடிரஜன் குளோரைடும் வினைபுரிந்து அம்மோனியம் குளோரைடை அதிகமாகக் கொடுப்பதில்லை. இவ்வினைகளின்போது சிறிதளவு நீர் இருக்குமானல் வினை வேகமாக நடக்கிறது. ஆகவே வினைவேகமாற்றியாக நீர் செயல்படுகிறது என்பது புலப்படுகிறது.

பயன்கள் : மனிதனுக்கும் மற்றப் பிராணிகளுக்கும் தாவரங்களுக்கும் நீர் மிகவும் இன்றியமையாத ஒன்றுகும். பல கரணிகளைத் தயாரிக்கவும் இது பயன்படுகிறது. ஐஸ் குளிர்வூட்டும் முறைகளில் பயனுகிறது. இரசாயனப் பொருட்கள், சோப்பு, துணி, ரப்பர், சர்க்கரை, காகிதம், உரம், தோல் ஆகிய தொழிற்சாலைகளில் இது மிகவும் பயன்படுகிறது. ஹைடிரஜன், ஆக்சிஜன், கனநீர், கன ஹைடிரஜன் ஆகியவைகளைத் தயாரிக்கவும் இது பயன்படுகிறது.

படிகநீர் (Water of Crystallisation) : நீர்க் கரைசல்களிலிருந்து சில படிகங்கள் பெறப்படும்போது ஒரு குறிப்பிட்ட அளவு நீர் மூலக்கூறுகள் உப்பின் மூலக்கூறுகளுடன் சேர்ந்திருக்கின்றன. இந்நீரைப் படிகநீர் (water of crystallisation) என்கிறோம். இப்பொருட்கள் சூடுபடுத்தும்போது சிதைந்து நீரைக் கொடுக்கின்றன. இப்பொருட்கள் வினைப்படும்போது நீர் மூலக்கூறுகள் வினைபுரிவதில்லை. இப்பொருள்களை நீரற்ற நிலையிலும் தயாரிக்கலாம். நீர் மூலக்கூறுகள் இருப்பதனல் குறிப்பிட்ட படிக வடிவம் ஏற்படுகிறது.

இந்நீர் மூலக்கூறுகள் ஒரு பகுதியோ அல்லது முழுதுமோ விலக்கப் பட்டால் படிக வடிவமும் நிறமும் போய்விடுகிறது.

உதாரணம்: $CuSO_4 . 5H_2O$ ஆனல், ஜியோலைட்டு போன்ற பொருள்கள் நீர் மூலக்கூறுகளை இழந்தபிறகும் பழைய வடிவையே உடைத்தாயிருக்கின்றன.

தூள்பூத்தல் (Efflorescence): சில படிகநீருடைப் பொருட்களில் நீராவி அழுத்தம் காற்றிலுள்ள நீராவியின் அழுத்தத்தைவிட அதிகமாக இருக்குமானல் அவைகள் நீர் மூலக்கூறுகளைத் தானுக வெளிவிட்டுத் தூளாக மாறிவிடுகின்றன. இதைத் தூள்பூத்தல் என்கிறோம்.

உதாரணம்:

$$MgSO_4 . 7H_2O ; Na_2SO_4 . 10H_2O ; FeSO_4 . 7H_2O$$

நீர்த்தல் (Deliquescence): கால்சியம் குளோரைடு போன்ற பொருள்கள் காற்றிலிருந்து நீராவியை உறிஞ்சி திரவமாக மாறி விடுகின்றன. அவைகளை நீர்க்கும் தன்மையுள்ள பொருட்கள் என்கிறோம்.

உதாரணம்: $CaCl_2$, $AlCl_3$, $NaOH$, $FeCl_3$

நுரைதரா நீர், நுரைதரு நீர் (Hard and soft waters): பூமியில் காணப்படும் நீரில் பல உப்புகள் கரைந்துள்ளன. கால்சியம் மக்னீ சியம் ஆகியவற்றின் கரையும் உப்புகள் கரைந்துள்ள நீர் சோப்புக் கரைசலுடன் நுரையைக் கொடுக்காமல் வெண்ணிற வீழ்படிவைக் கொடுப்பதனுல் அதை நுரையா நீர் (hard water) என்கிறோம். இவ் வுப்புகள் இல்லா நீர் நன்ருக நுரையைக் கொடுப்பதனுல் அதை நுரைக்கும் நீர் (soft water) என்கிறோம்.

நுரையா நீரில் இரண்டு வகை உண்டு; தற்காலிக (temporary) நுரைதரா நீர், நிரந்தர (permanent) நுரைதரா நீர் என்பதாகும். தற்காலிக நுரைதரா நீரைக் கொதிக்கவைத்தால் நுரைக்கும் நீர் கிடைக் கிறது. இந்நீரில் $Ca(HCO_3)_2$, $Mg(HCO_3)_2$ ஆகிய உப்புகள் கரைந் துள்ளன. நிரந்தர நுரைதரா நீரில் கால்சியம் மக்னிசியம் ஆகியவை களின் சல்பேட்டுகளும் குளோரைடுகளும் கரைந்துள்ளன. இதைக் கொதிக்கவைப்பதன் மூலம் நுரைக்கும் நீராக மாற்ற முடியாது. இந் நீர்கள் சோப்புக் கரைசலுடன் நுரையைக் கொடுக்காததற்குக் காரணம் இந்நீரில் உள்ள உப்புகள் சோப்புடன் வினை புரிவதேயாகும். சோப் என்பது சோடியம் பல்மிட்டேட் ($C_{15}H_{31}COONa$) சோடியம் ஸ்டீரேட்டு ($C_{17}H_{35}COONa$) போன்ற சேர்மங்களேயாகும். அவைகள் கீழ்க் கண்ட முறையில் வினை புரிகின்றன.

$$2C_{17}H_{35}COONa + CaSO_4 \rightarrow (C_{17}H_{35}COO)_2Ca \downarrow + Na_2SO_4$$

$$2C_{17}H_{35}COONa + Ca(HCO_3)_2 \rightarrow (C_{17}H_{35}COO)_2Ca \downarrow + 2NaHCO_3$$

மேற்கண்ட நுரைதரா நீர் வகைகளை நுரைதரும் நீர்களாக மாற்றும் முறைகளை இப்போது கவனிப்போம்.

(1) **தற்காலிக நுரைக்கா நீர் (கொதிக்கவைத்தல்):** தற்காலிக நுரைதரா நீரைக் கொதிக்கவைக்கும்போது கால்சிய, மக்னீசிய பைகார்பனேட்டுகள் சிதைவடைந்து கார்பனேட்டுகளாக வீழ்படிவடைகின்றன. அவைகளை வடிகட்டுதல் மூலம் நீக்கிவிட்டால் நுரைக்கும் நீரை அடையலாம்.

(2) **லைம்சோடா முறை (கிளார்க் முறை):** நுரைதரா தற்காலிகக் கடின நீருடன் குறிப்பிட்ட அளவு நீர்த்த சுண்ணும்பை $[Ca(OH)_2]$ சேர்ப்பதன் மூலம் கால்சிய, மக்னீசிய கார்பனேட்டுகளாக வீழ்படிவடையச் செய்யலாம். இவ்வாறு நுரைக்கும் நீர் கிடைக்கும்.

(3) நிரந்தர நுரைக்கா நீரை நுரைக்கும் நீராக மாற்ற அந்நீரைக் குறிப்பிட்டுள்ள அளவு சோடியம் கார்பனேட்டுடன் சேர்த்தால் கார்பனேட்டுகளாகக் கால்சியம் மக்னீசியம் ஆகியவை வீழ்படிவடைகின்றன. அவைகளை வடிகட்டி, நீக்கி நுரைக்கும் நீரை அடையலாம்.

(4) அம்மோனியா, போராக்சு, சோடியம் அலுமினேட்டு, டிரைசோடியம் பாஸ்பேட்டு ஆகியவைகளுடன் நீரைச் சேர்ப்பதன் மூலமும் நுரைக்கா நீரை நுரைக்கும் நீராக மாற்றலாம்.

அம்மோனியா (a)

$$Ca(HCO_3)_2 + NH_4OH \rightarrow CaCO_3 + (NH_4)_2CO_3 + H_2O$$
$$CaSO_4 + (NH_4)_2CO_3 \rightarrow CaCO_3 \downarrow + (NH_4)_2SO_4$$

போராக்சு (b)

$$Na_2B_4O_7 + 7H_2O \rightarrow 2NaOH + 4H_3BO_3$$
$$Ca(HCO_3)_2 + 2NaOH \rightarrow CaCO_3 \downarrow + Na_2CO_3 + 2H_2O$$
$$3CaSO_4 + 2H_3BO_3 \rightarrow Ca_3(BO_3)_2 \downarrow + 3H_2SO_4$$
$$3MgCl_2 + 2H_3BO_3 \rightarrow Mg_3(BO_3)_2 \downarrow + 6HCl$$

டிரைசோடியம் பாஸ்பேட்டு (c)

$$3CaCl_2 + 2Na_3PO_4 \rightarrow Ca_3(PO_4)_2 \downarrow + 6NaCl$$
$$3MgSO_4 + 2Na_3PO_4 \rightarrow Mg_3(PO_4)_2 \downarrow + 3Na_2SO_4$$

சோடியம் அலுமினேட்டு :

$$NaAlO_2 + 2H_2O \rightarrow NaOH + Al(OH)_3 \downarrow$$
$$Ca(HCO_3)_2 + 2NaOH \rightarrow CaCO_3 \downarrow + Na_2CO_3 + 2H_2O$$
$$CaSO_4 + Na_2CO_3 \rightarrow CaCO_3 \downarrow + Na_2SO_4$$

அயனி பரிமாற்ற முறை (Ion Exchange Method): சோதனைச் சாலைகளுக்கு வேண்டிய நீரைத் தயாரிக்கவும் மருந்துத் தொழிற்சாலைகளிலும், குளிர் பானங்கள் செய்யப் பயன்படும் நீரைத் தயாரிக்கவும் இம்முறை பயன்படுகிறது. இம்முறையில் ஓர் அயனியை இன்னோர் அயனியால் பதிலீடு செய்கிறோம். அவ்வயனி நேர் அயனியாகவோ அல்லது எதிர் அயனியாகவோ இருக்கலாம். அம்முறைகளைக் கீழ்க் காண்போம்.

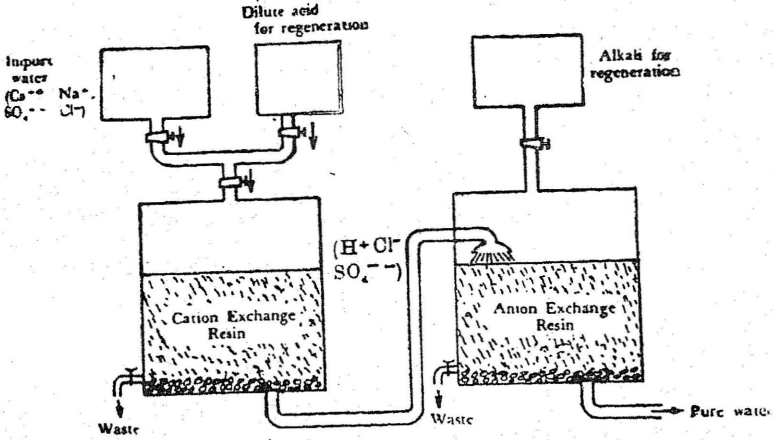
(a) **பெர்மியுடிட் (Permutit) முறை :** இந்த அனங்கக அயனி பரிமாற்ற முறையில் எதிர் அயனியைப் பதிலீடு செய்கிறோம். இங்கு பெர்மியுடிட் என்ற நீரேறிய சோடியம் அலுமினியம் சிலிகேட்டு ($Na_2Al_2Si_2 . O_8$) (H_2O) பயன்படுத்தப்படுகிறது. இது ஜியோலைட் (Zeolite) என்ற வகையைச் சேர்ந்ததாகும். இந்தப் பெர்மியுடிட்டை (Permutit) ஒரு நீள்வட்டக் குழாய் போன்ற அமைப்பில் அடைத்து அதன்மூலம் நுரைதரா நீரைச் செலுத்தவேண்டும். அப்போது பெர்மியுடிட்டில் உள்ள சோடியம் அயனிகள் நுரையா நீரிலுள்ள கால்சியம், மக்னீசியம் அயனிகளால் பதிலீடு செய்யப்படுகின்றன. ஆகவே, அடியில் கிடைக்கும் நீர் கால்சியம், மக்னீசியம் $Na_2P+Ca^{++} \rightleftharpoons CaZ+Na^+$ அயனிகள் நீக்கப்பெற்ற நுரை தரும் நீராக இருக்கும். இதிலுள்ள சோடியம் பெர்மியுடிட் சிறிது காலத்திற்குள் கால்சிய மக்னீசிய பெர்மியுடிட்டுகளாக மாறியிருக்கும். இதைச் சோடியம் குளோரைடு கரைசலுடன் வினைப்படுத்தி மீண்டும் சோடியம் பெர்மியுடிட்டை அடையலாம்.

(b) **சேர்க்கைப் பிசின் முறை (Synthetic Ion Exchange Resin Method):** சல்பொனேட்டு பீனால் ஃபார்மால்டிஹைடு போன்ற (sulphonated phenol formaldehyde) பொருட்களிலிருந்து தயாரிக்கப்படும் பேக்கலைட் வகைப் பிசின்கள் அயனி பதிலீடு செய்யச் சிறப்பாகப் பயன்படுகிறது. இங்கு எதிர் அயனி நேர் அயனி ஆகிய இரண்டுவகை அயனிகளையும் பதிலீடு செய்யத்தக்க அங்ககப் பிசின்களைப் (organic resins) பயன்படுத்துகிறோம். முதலில் நுரைதரா நீரை எதிர் அயனி பதிலீடு செய்யும் பகுதிக்குச் செலுத்துகிறோம். இங்குள்ள பிசினில் $COOH$, SO_3H போன்ற தொகுதிகள் உள்ளன. இதிலுள்ள H^+ அயனிகள் Ca^{++}, Mg^{++}, Na^+ போன்ற அயனிகளால் பதிலீடு அடைகின்றன. ஆகவே இப்பகுதியின் அடியில் கிடைக்கும் நீர் H^+ அயனிகள் கொண்ட அமிலத் தன்மை வாய்ந்த நீராக இருக்கும்.

$$2RH+Ca^{++} \rightleftharpoons CaR_2+2H^+$$

இந்நீரை நேர் அயனி பதிலீடு செய்யும் பகுதியினுள் செலுத்துகிறோம். இங்குள்ள பிசின் Cl^-, SO_4^{--}, HCO_3^- போன்ற அயனி

களைக் கவர்ந்து கொள்ளுகிறது. ஆனால் (OH^-) அயனி உண்டாகிறது. இது நீரில் உள்ள H^+ அயனியுடன் சேர்ந்து நீரைக் கொடுக்கிறது.



De-ionizer unit—production of de-ionized water.

படம் 11.

$$RNH_2 + H_2O \rightarrow (RNH_3)^+ + {}^+(OH)^-$$

$$(RNH_3^+)(OH^-) + Cl^- \rightleftharpoons [RNH_3]^+Cl^- + (OH)^-$$

$$H^+ + OH^- \rightarrow H_2O$$

இப்போது நீர் நடுநிலையானதாகவும், (அயனிகள்) உப்புகளில்லாமலும் இருக்கும். பிசின் பயனற்றதாக மாறியதும், எதிர் அயனி பிசினை நீர்த்த அமிலத்தோடும் நேர் அயனி பிசினை சோடியம் ஹைடிராக்சைடு கரைசலுடனும் வினைப்படுத்துவதன் மூலம் மீண்டும் பயன்படுத்தத்தக்க பிசின்களை அடையலாம்.

அணுவுகள் உண்டாக்கி நுரையாத நீரை நுரைக்கும் நீராக்குதல் : நுரைதரா நீரைச் சோடியம் ஹெக்சமெட்டாபாஸ்பேட்டுடன் சேர்க்கவேண்டும். இதற்கு கால்ஹான் (Calgon) என்று மற்றொரு பெயருண்டு. இது கால்சியம் மக்னீசியம் அயனிகளுடன் சேர்ந்து நீரில் கரையும் அணுவுகளைக் கொடுக்கிறது.

$$Na_6(PO_3)_6 + 2CaSO_4 \rightarrow Na_2[Ca_2(PO_3)_6] + 2Na_2SO_4$$

அணுவுகளிலுள்ள Ca^{++}, Mg^{++} சோப்புடன் வினைப்படுவதில்லை. இம்முறையில் வெர்சின் (versene), செக்கொஸ்டெரின் (sequesterene) போன்ற பொருட்களையும் கால்ஹானுக்குப் பதிலாகப் பயன்படுத்தலாம்.

சோப்பில்லாமல் வெளுத்தல் (Washing without soap): நுரைதரா நீரைப் பயன்படுத்தித் துணியை வெளுக்க முடியும். இந் நீரிலுள்ள உப்புடன் வினைபுரியாத சில சேர்க்கை வெளுக்கும் தூள் களைக் கண்டுபிடித்திருக்கிறார்கள். இவைகள் அதிகமான கார்பன் அணுக்களைக் கொண்ட சல்பொனேட்டுகளாக இருக்கும்.

[உ-ம்.] $C_{12}H_{25}OSO_3Na$. அல்லது அல்கைல் அரைல் சல்பொனேட்டுகளாக (alkyl aryl sulphonates of sodium) இருக்கலாம்:

e.g. { புரொப்பிலின் டெட்ரமர் பென்சீன் சல்பொனேட்டு

உப்புகள் கரைந்துள்ள நீரில் இவைகளைக் கரைத்தால் நுரை உண்டாகிறது. கடல் நீரைப் பயன்படுத்திக்கூட துணிகளை வெளுக்க முடியும் இப்பொருட்களின் உதவியால். ஆனால், இவைகள் விலைமிகுந்த பொருட்கள். நெய்தல் தொழிற்சாலைகளில் இது அதிகமாகப் பயன்படுகிறது.

நுரைதரா நீரின் தீமைகள்: சோப் வீணாகிறது; இரும்பு உப்புகள் இருந்தால் துணி காவிநிறம் பெறுகிறது. மூட்டு வலி வியாதி உள்ளவர்கள் இந்நீரைக் குடித்தால் வியாதி வலுக்கிறது. பானங்களையும், உணவையும் இந்நீரைப் பயன்படுத்திச் செய்தால் சுவையாய் இருப்பதில்லை. கொதிகலன்களில் இந்நீரைப் பயன்படுத்தினால், படிவுகள் உண்டாகி, கொதிகலன் விரைவில் சேதமடைகிறது. நுரைதரா நீரினால் சில நன்மைகளும் உண்டு. உப்புகள் இருப்பதனால் நீருக்குச் சுவை ஏற்படுகிறது. நீரில் கால்ஸியம் சல்பேட்டுக் கரைந்திருப்பதனால் லெட் விஷம் (lead poisoning) உண்டாவதைத் தடுக்கிறது. சாராயத் தொழிலில் இந்நீரைப் பயன்படுத்துகிறார்கள்.

குடிநீர்: நீரிலுள்ள தொங்கும் அசுத்தங்களையும், நோய்க் கிருமிகளையும், சில வகை உப்புகளையும் நீக்கினால் குடிநீரைப் பெறலாம். படிகாரம், சுண்ணாம்பு ஆகியவற்றை நீருடன் சேர்த்துக் கலக்கினால் அலுமினியம் ஹைடிராக்சைடு வீழ்படிவாகக் கிடைக்கிறது.

$$Al_2(SO_4)_3+3Ca(OH)_2 \rightarrow 3CaSO_4+2Al(OH)_3\downarrow$$

இவ்வீழ்படிவு தொங்கு அசுத்தங்களையும் சேர்த்துக்கொண்டு அடியில் படிகிறது. அதை வடிகட்டுதல் மூலம் நீக்கிவிடலாம்.

இந்நீரை மணல், சரளைக் கற்களின் படுகைகளின் மூலம் செலுத்தும் போது நன்றாக வடிகட்டப்பட்டு ஓரளவு நோய்க்கிருமிகளும் நீக்கப்படுகின்றன.

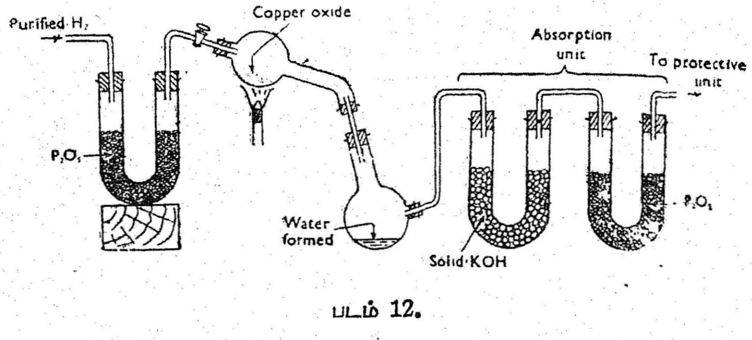
நோய்க் கிருமிகளை முழுதும் நீக்க 0·6–1·0% குளோரின், நிறம் நீக்கித் தூள் (bleaching powder) ஆகிய ஏதேனும் ஒன்றை நீருடன் சேர்க்கவேண்டும்.

நீரை ஓஸோன் கலந்த காற்றுடன் சேர்ப்பதன் மூலம் அங்கக அசுத்தங்களையும் நோய்க்கிருமிகளையும் அறவே நீக்கமுடியும். இம் முறையினால் நீரின் சுவையும் மாறுவதில்லை. ஆனால், இம்முறையால் அதிக மின்சாரமும் பணமும் செலவாகின்றன. ஆனால், பானங்களைத் தயாரிக்க ஓஸோனால் சுத்தம் செய்யப்பட்ட நீரையே பயன்படுத்து கிறார்கள்.

நீரைச் சூரிய வெளிச்சத்திலுள்ள புறஊதாக் கதிர்கள் படும்படி செய்வதன் மூலமும் நோய்க்கிருமிகளை அழிக்கலாம்.

சோதனைச்சாலைகளுக்குத் தேவைப்படும் நீரில் உப்புகள் இருக்கக் கூடாது. மேற்கண்ட முறைகளில் கிடைக்கும் முறையில் தூய்மைப் படுத்தினால் காய்ச்சி வடித்த நீர் (distilled water) கிடைக்கிறது. இந்தக் காய்ச்சி வடித்த நீருடன் அமிலங் கலந்த பொட்டாசியம் பெர்மாங்கனேட்டுக் கரைசலைச் சேர்த்துக் காய்ச்சி வடித்துக் கிடைக்கும் நீரை ஏனு (Iena) கண்ணாடிக் குடுவையில் சேகரிக்கவேண்டும். இவ்வகை நீரை மின்கடத்துதிறன் அறிய உதவும் சோதனைகளில் (conductivity water) உபயோகப்படுத்துகிறோம்.

நீரின் எடையறி இயைபு (Gravimetric Composition of Water)—**டூமாஸ் முறை** (Dumas method): டூமாஸ், ஸ்டாஸ் ஆகியவர்கள் பயன்படுத்திய சாதனத்தின் படம் கொடுக் கப்பட்டுள்ளது. சிங்க்கையும் நீர்த்த சல்பூரிக் அமிலத்தையும்



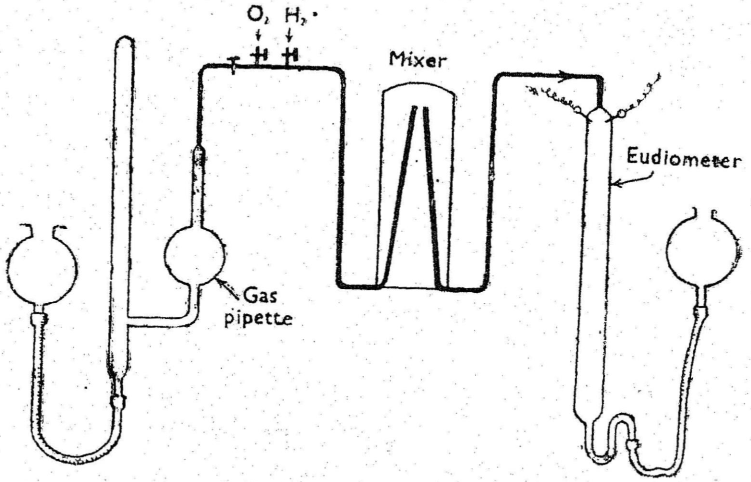
படம் 12.

வினைப்படுத்திக் கிடைக்கும் ஹைடிரஜன் லெட் நைட்டிரேட்டு, சில்வர் சல்பேட்டு, திண்ம பொட்டாசியம் ஹைடிராக்ஸைடு, பாஸ்பரஸ் பெண்டாக்ஸைடு ஆகியவைகளின் மூலம் செலுத்தி, தூய்மைப்படுத்தி உலர்த்தப்படுகிறது. இதைச் சூடுபடுத்தப்பட் டுள்ள குப்ரிக் ஆக்ஸைடு மூலம் செலுத்தினால் நீர் உண்டாகிறது.

$CuO+H_2 \rightarrow Cu+H_2O$. இந்த நீராவி KOH, P_2O_5 ஆகியவைகள் உள்ள U வடிவக் குழாய்களின் வழியாகச் செலுத்தப்படுகிறது. பிறகு, CuO உள்ள குழாயைக் குளிர்வித்து எடையைக் கண்டுபிடிக்க வேண்டும். ஆக்ஸிஜன் விலக்கப்பட்டதால் ஏற்பட்ட எடைக் குறைவைக் குறிக்கவேண்டும். KOH, P_2O_5 உள்ள குழாய்களில் நீர் சேர்ந்ததால் ஏற்பட்ட எடை அதிகரிப்பைக் கண்டுபிடிக்கவேண்டும். பிறகு ஹைடிரஜன் எடையை இதிலிருந்து எளிதில் கண்டுகொள்ளலாம்.

நீரின் பருமனறி இயைபு (Volumetric Composition of Water): நீரை மின்னாற்பகுத்தலுக்கு உட்படுத்தினால் 2 கனஅளவு ஹைடிரஜன் எதிர்மின்வாயிலும் 1 கனஅளவு ஆக்ஸிஜன் நேர்மின் வாயிலும் கிடைக்கிறது. ஆகவே ஹைடிரஜன் ஆக்ஸிஜன் ஆகியவை 2 : 1 கனஅளவு விகிதத்தில் சேர்ந்து நீரை உண்டாக்குகின்றன.

தொகுப்பு முறையிலும் நீரின் கனஅளவு இயைபைக் கண்டுபிடிக்க லாம். ஸ்காட் முறையில் (Scott's method) 300 மி.லி. கன அளவு உள்ள பிப்பெட்டு, கலக்கி (Mixer), யூடியாமீட்டர் (Eudiometer)

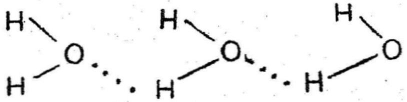


படம் 13.

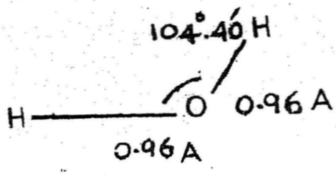
ஆகியவை உள்ளன. ஹைடிரஜன், ஆக்ஸிஜன் ஆகியவைகளை ஒன்றன்பின் ஒன்றாகக் குடுவையினுள் செலுத்தி, கனஅளவைத் தெரிந்துகொள்ளவேண்டும். இவைகளைக் கலக்கி உள்செலுத்தி நன்றாகக் கலந்து யூடியாமீட்டரில் செலுத்தி மின்பொறி உண்டாக்கினால் நீர் உண்டாகிறது. எஞ்சியுள்ள வாயுக்களின் கனஅளவை அளக்க

வேண்டும். ஹைடிரஜன் ஆக்ஸிஜன் ஆகியவைகள் 2 : 1 என்ற கன அளவில் சேர்ந்துள்ளதாக ஸ்காட் கண்டுபிடித்தார்.

நீரின் அமைப்பு: நீரினுடைய உரிமை வெப்பம், உருகுநிலை உள்ளுறை வெப்பம், கொதிநிலை உள்ளுறை வெப்பம் ஆகியவை மிகவும் அதிகமாக இருப்பதனுல் இதன் மூலக்கூறுகள் பல்பகுதி முறையில் சேர்ந்துள்ளன $(H_2O)_n$ என்பது தெளிவாகிறது. நீரின் மூலக்கூறுகள் ஹைட்ரஜன் இணைப்பால் (hydrogen bond) இணைக்கப்பட்டுள்ளதைப் பின்வரும் படம் காட்டுகிறது.



நீரினுடைய அமைப்புப் பல சோதனைகளின்படியும், ஆய்வுகளின்படியும் கண்டுபிடிக்கப்பட்டது கீழே தரப்பட்டுள்ளது.



8. வளிமண்டலம்

(Atmosphere)

பூமியைச் சுற்றிலும் எங்கும் சூழ்ந்திருக்கும் வாயுக்களின் கலவையை வளிமண்டலம் (atmosphere) என்கிறோம். புவியில் வாழும் நமக்குக் காற்று இன்றியமையாதது. ஒரு மனிதன் பல வாரங்களுக்கு உணவு இல்லாமலும், பல நாட்களுக்கு நீர் இல்லாமலும் இருந்துவிட முடியும்; ஆனால், காற்றில்லாமல் சில நிமிடங்களுக்குக் கூட வாழ முடியாது. எல்லா உயிர் இனங்களும் காற்றிலுள்ள ஆக்ஸிஜனைச் சுவாசித்து, கார்பன் டைஆக்சைடை வெளிவிடுகின்றன; தாவரங்கள் CO_2ஐ உட்கொண்டு ஆக்ஸிஜனை வெளிவிடுகின்றன. இதனால்தான் காற்றிலுள்ள ஆக்ஸிஜன் விகிதம் ஏறத்தாழ ஒரே அளவாக உள்ளது.

வளிமண்டலத்தில் காணப்படும் வாயுக்களின் கனஅளவு விகிதங்கள் பின்வருமாறு: ஆக்ஸிஜன் – 21% ; நைட்ரஜன் – 78% ; மந்த வாயுக்கள் சுமாராக – 1% ; கார்பன் டைஆக்சைடு – 0·02—0·04% ; நீராவி – 4% வரை. இவற்றைத் தவிர மேலும் சில இடங்களின் சூழ்நிலைக்கேற்ப, சல்ஃபர் டைஆக்சைடு, தூசு ஆகியவையும் வளிமண்டலத்தில் காணப்படும். காற்றிலுள்ள மந்த வாயுக்களின் இயைபுகளின் சதவீத கன அளவு விகிதங்கள் பின்வருமாறு:

ஹீலியம் 0·0005 ; ஆர்கான் 0·93 ; ரேடான் 6×10^{-18}
நியான் 0·0016 ; க்ரப்டான் 0·1—1×10^{-5},
ஜெனான் 0·1—1×10^{-6} ;

மேலும் மந்த வாயுக்கள் எரிமலை வாயுக்களிலும், சில ஊற்று நீர்களிலும் காணப்படுகின்றன. அமெரிக்காவில், இயற்கை வாயுவிலிருந்து (natural gas) சுமார் 8% அளவிற்கு ஹீலியம் பெறப்படுகிறது. கதிரியக்கச் சிதைவின்பொழுது (radio active disintegration) உண்டாகும் ஆல்ஃபா துகள்கள் (He^{+2} அயனிகள்) எலெக்ட்ரான்களைப்

பெற்று ஹீலியம் அணுக்களாகின்றன. ஆகவே, ஹீலியம் வாயு, α-துகள்களை வெளிவிடும் உலோகங்களைப் பெற்றுள்ள கனிமங்களுடன் சேர்ந்து காணப்படுகிறது. (உ - ம்.) பிட்ஸ் பிலண்டு ($^{238}_{92}U$); மோனசைட்டு ($^{232}_{90}Th$) ஆகிய கனிமங்கள் α-துகள்களை வெளிவிடும் (α-emitters) கதிரியக்கத் தனிமங்களைப் பெற்றுள்ள கனிமங்களாகும்.

காற்றிலிருந்து மந்த வாயுக்களைப் பிரித்தெடுத்தல்: நீர்மக் காற்றுத் தோராயமாக நைட்ரஜன், ஆர்கான், ஆக்ஸிஜன் ஆகியவற்றைக் கொண்ட ஒரு முத்தனிமக் கலவை. இதைப் பின்னக் காய்ச்சி (fractional distillation of liquid air) வடித்தலுக்கு உட்படுத்தலின் மூலம் பெரும்பாலும் ஆக்ஸிஜன், ஆர்கான் கலந்த நீர்மத்தையும், நைட்ரஜன், நியான் வாயுக் கலவையையும் பெறப்படுகிறது. ஆக்ஸிஜன், ஆர்கான் கலந்த நீர்மத்தைத் தனியாகக் காய்ச்சி வடித்து 20% வரை ஆக்ஸிஜன் கலந்துள்ள ஆர்கான் கலவை வாயு பெறப்படுகிறது; இதை மறுபடியும் பின்னக் காய்ச்சி வடித்து, பிறகு ஆர்கான்—ஆக்ஸிஜன் கலவைய்யை ஹைட்ரஜனுடன் கலந்து மின்பொறிக்கு உட்படுத்தி, ஆக்ஸிஜனை நீராக மாற்றப்பட்டு நீக்கப்படுகிறது; வினைப்படாத ஹைட்ரஜனைச் சூடான CuOவைக் கொண்டு ஏற்றம் அடையச் செய்யப்பட்டு நீக்கப்படுகிறது.

நைட்ரஜன், நியான் வாயுக் கலவையை, நீர்மமாக்கல் முறைக்கு உட்படுத்தினால் (liquefication) நைட்ரஜன் வாயு மட்டும் சுருங்கி நீர்மமாகக் கிடைக்கிறது; இப்பொழுது சிறிதளவே நைட்ரஜனைக் கொண்டுள்ள நியான் வாயுவைக் கிளர்வு பெற்ற கரியின் (activated charcoal) மீது செலுத்தினால், நியான் மட்டும் பரப்புக் கவர்ச்சி முறைக்கு உட்படுகிறது. ஆகவே இம்முறையில் நியானை நைட்ரஜனிலிருந்து பிரித்துப் பெறப்படுகிறது.

க்ரப்டானும், ஜெனானும் நீர்ம ஆக்ஸிஜனில் கரைந்திருக்கும். இவைகளைக் குறைந்த வெப்பநிலைப் பரப்புக் கவர்ச்சி (adsorption) முறையில் கிளர்வு பெற்ற கரியைக் கொண்டு தனித்தனியாகப் பிரிக்கலாம்.

பண்புகள்: எல்லா மந்த வாயுக்களும் நிறமற்றவை; ஓரணு மூலக்கூறுகளைப் பெற்றவை. ஹீலியத்திலிருந்து ரேடான் வரை பார்க்கும்பொழுது இவ்வாயுக்களின் கரைதிறன் குறைந்துகொண்டே வருகிறது; 100 பங்கு கன அளவு நீரில், 0°-ல் ஒரு கன அளவு ஹீலியமும், 6 கன அளவு ஆர்கானும், 50 கன அளவு ரேடானும் கரைகிறது.

எலெக்ட்ரான் ஜோடிகளை (pair) வழங்குதல் மூலமே மந்த வாயுக்கள் சேர்மங்களை உண்டாக்க முடியும். பூத் (Booth), வில்சன் (Wilson) என்பவர்கள், $A\,(BF_3)_x$ என்ற வாய்பாட்டைக் கொண்ட பல ஆர்கானின் சேர்மங்கள் இருக்கின்றன என்பதைக் கண்டறிந்தனர். (இங்கே x-ன் மதிப்பு = 1, 2, 3, 6, 8, 12.) மந்த வாயுக்கள் H_2O, D_2O ஆகியவற்றுடன் மிகக் குறைந்த வெப்பநிலையில் முறையே ஹைட்ரேட்டுகள், ட்யூட்டிரேட்டுகள் (deuterates) ஆகியவைகள் பெறப்படுகின்றன. கனமான மந்த வாயுக்களின் ஹைட்ரேட்டுகளும், ட்யூட்டிரேட்டுகளும் நிலையானவைகளாகக் காணப்படுகின்றன. உதாரணமாக $Xe\,.\,6H_2O$ மிகவும் நிலையானதாக இருக்கிறது. ஜெனன், ஃபினல்வுடன் $Xe\,(C_6H_5OH)_2$ என்ற சேர்மத்தைத் தருகிறது; இது $H_2S(C_6H_5OH)_2$ ஒத்த வடிவுடையதாகக் காணப்படுகிறது. ஆர்கான், கிரிப்டான், ஜெனன் ஆகியவை க்யுனல் (quinol) வுடன் க்ளாத்ரேட் அடைவுச் சேர்மங்களைத் தருகின்றன. ஆர்கான் க்ளாத்ரேட் அடைவுச் சேர்மத்தில் (clathrate compound) எடையளவில் 9% ஆர்கான் உள்ளது. XeF_4, KrF_4 ஆகிய சேர்மங்கள் படிக வடிவினையுடைய திண்மங்களாகக் கிடைக்கின்றன. ஜெனன், $Xe^+(PtF_6)^-$ என்ற அணைவு ஃபுளுரைடையும் தருகிறது. இவ்வாயுக்கள் வினைகளில் தீவிரமாகப் பங்கு கொள்ளாமல் மந்தமாகக் காணப்படுவதற்குக் காரணம், இவைகள் நிலையான எலெக்ட்ரான் அமைப்பைப் பெற்றிருப்பதேயாகும். ஹைட்ரஜனைப் போலவே ஹீலியமும் ஆர்த்தோ, பாரா என இரண்டு வகை அமைப்புகளைப் பெற்றிருக்கிறது. ஆனல், ஹீலியத்தில் ஆர்த்தோ, பாரா ஆகியவற்றிற்கிடையே உள்ள வேற்றுமை, எலெக்ட்ரான் சுழற்சியில் வேறுபாடு இருப்பதனல் உண்டாகிறது. ரேடான் மூன்று ஐசோடோப்புகளைப் பெற்றிருக்கிறது. அவைகள் (1) $^{222}_{86}Rn$, (2) $^{220}_{86}Rn$, (3) $^{219}_{86}Rn$; இவை மூன்றும் ஆல்ஃபா துகள்களை வெளிவிடும் தன்மையுடையன.

பயன்கள்: ஹீலியம், இலேசாக இருப்பதாலும், தீப்பற்றி எரியாத தன்மையுடையதாலும், உயரத்தில் பறக்கவிடும் பலூன்களை நிரப்புவதற்கு ஒரு காலத்தில் பயன்படுத்தப்பட்டது. Mg, Al, Ti, துருப்பிடியா எஃகு போன்ற எளிதில் ஏற்றம் அடையும் உலோகங்களை உருக்கிப் பிணைப்பதற்குத் தேவைப்படும் மந்த வாயு சூழ்நிலையை உண்டாக்குவதற்கு இவ்வாயுக்கள் மிகவும் பயன்படுகின்றன. வாயுவினல் குளிர்விக்கப்படும் அணு உலைகளில் (atomic reactors) வெப்பத்தை மாற்றுவதற்கு (transferring) ஹீலியம் பயன்படுகிறது. மேலும், ஹீலியம்–ஆக்ஸிஜன் வாயுக்கலவை ஆஸ்துமா சிகிச்சையில் பயன்படுத்தப்படுகிறது; இக்கலவை வாயு கடல் நீருக்கடியில் ஆழமாக நீந்திச் செல்பவர்களுக்கும் சுவாசம் செய்யப் பயனுகிறது. வாயு மின்

விளக்குகளிலும், உறிஞ்சி ஒளி வீசும் மின்னிறக்க விளக்குகளிலும் ஆர்கான் பயன்படுகிறது. கிரிப்டான், ஜெனுன் ஆகியவை X-கதிர்களை உறிஞ்சும் தன்மையுடையதாதலால், இவைகள் நுரையீரலைப் பற்றி அறிந்துகொள்ள உதவும் X-கதிர் பட ஆய்தலில் பயன்படுகின்றன.

தனிம அட்டவணையில் மந்த வாயுக்களின் இடம்: தனிம அட்டவணையின் பூஜ்ஜிய தொகுதியில், *He, Ne, A, Kr, Xe, Rn* ஆகிய மந்த வாயுக்கள் அடங்கியிருக்கின்றன. தனிம வரிசை அட்டவணையை உருளை வடிவத்தில் கற்பனை செய்து பார்த்தால், இவ்வாயுக்கள் அடங்கிய பூஜ்ஜியத் தொகுதி மிகுந்த நேர் மின் தன்மையுடைய கார உலோகங்களுக்கும், மிகுந்த எதிர் மின் தன்மையுடைய ஹாலஜன் குடும்ப அலோகங்களுக்கும் இடையே இருப்பதைக் காணலாம். பூஜ்யத் தொகுதி எண்ணே இவைகளின் இணைதிறனைக் குறிப்பதாக அமைந்துள்ளது. இவைகள் மிகவும் நிலையான எலெக்ட்ரான் அமைப்பைப் பெற்றிருக்கின்றன. ஹீலியத்தின் அணுவின் வெளி ஷெல்லில் இரண்டு எலெக்ட்ரான்களும், மற்ற மந்த வாயுக்களின் அணுக்களின் வெளிக்கூடுகளில் (shell) எட்டு எலெக்ட்ரான்களும் இருக்கின்றன. இவைகளின், அயனியாக்கல் மின் அழுத்தம் (ionization potential) மிகவும் அதிகமாக இருக்கின்றன. ஆகவேதான் மந்த வாயுக்கள் எளிதில் வினைப்படுவதில்லை.

	He	*Ne*	*A*	*Kr*	*Xe*	*Rn*
எலெக்ட்ரான் அமைப்பு...	$1s^2$	$2s^2p^6$	$3s^2p^6$	$4s^2p^6$	$5s^2p^6$	$6s^2p^6$
அணு எண்	2	10	18	36	54	86
அணு ஆரம், A°	1·2	1·6	1·9	2·0	2·2	—
அயனியாக்கல் மின் அழுத்தம், (*ev*) ...	24·5	21·5	15·7	13.9	12.1	10·7

மந்த வாயுக்களின் எலெக்ட்ரான் அமைப்பையுடைய அயனிகள் நிலையாகக் காணப்படுகின்றன. கார உலோகங்களும், ஹாலஜன்களும் முறையே, நேர்மின் அயனிகளாகவும், எதிர்மின் அயனிகளாகவும் மாறுவதனுல், மந்த வாயுக்களின் நிலையான எலெக்ட்ரான் அமைப்பைப் பெறுகின்றன.

$$Na\ (1s^2\ 2s^2\ 2p^6\ 3s^1) \rightarrow Na^+\ (1s^2\ 2s^2\ 2p^6) + e$$

$$Cl\ (1s^2\ 2s^2\ 2p^6\ 3s^2\ 3p^5) + e \rightarrow Cl^-\ (1s^2\ 2s^2\ 2p^6\ 3s^2\ 3p^6).$$

9. நைட்டிரஜன்

(Nitrogen)

தோற்றம் : ரூதர்போர்டு 1772ஆம் ஆண்டு நைட்ரஜனைக் கண்டு பிடித்தார். கேவண்டிஷ் 1785ஆம் ஆண்டு இதை உறுதிப்படுத்தினர். நைட்ரஜன் வாயுமண்டலத்தில் 78% கனஅளவு இருக்கிறது. இது புரொட்டீனுக (protein) தாவரங்களிலும் பிராணிகளிலும் காணப் படுகிறது. இதனுடைய முக்கியமான கனிமம் சில்லி சால்ட்பீட்டர் (chile saltpetre) ஆகும். இயற்கையில் கிடைக்கும் பலவகையான நீர்களில் அம்மோனியம் உப்புகளாகவும், நைட்டிரேட்டுகளாகவும், நைட்ரைட்டுகளாகவும் நைட்ரஜன் காணப்படுகிறது. காற்றில் 21% கனஅளவு ஆக்சிஜனும், 1% கனஅளவு நீராவியும், 3% கனஅளவு கார்பன் டை ஆக்சைடும் இருக்கின்றன. ஆகவே காற்றில் 78% கன அளவு நைட்டிரஜன் இருப்பதால் இதை மற்றவைகளினின்று எளிதில் பிரித்தெடுக்கலாம். காற்றை முதலில் நீர்மமாக்கவேண்டும். இதிலுள்ள ஆக்சிஜனும் (−183°) நைட்டிரஜனும் (−195°) வெவ்வேறு கொதிநிலை களைப் பெற்றிருப்பதால், எளிதில் ஆவியாகும் நைட்டிரஜனைப் பின்னக் காய்ச்சி வடித்தல் முறையில் பிரித்தெடுக்கலாம்.

தயாரிப்பு : பைரோகலால் காரக்கரைசல் (alkaline solution of pyrogallol), அம்மோனியா கலந்த குப்ரஸ் குளோரைடு, பாஸ்பரஸ் ஆகியவைகளுடன் காற்று வினைப்படும்போது ஆக்சிஜன் விலக்கப்படுகிறது. எஞ்சியதில் பெரும்பாலும் நைட்டிரஜனும் மந்த வாயுக்களுமே இருக்கும்.

காற்றைச் சூடான தாமிரத் துருவல்களின்மீது செலுத்தும்போது நைட்டிரஜன் கிடைக்கிறது.

$$2Cu + O_2 \rightarrow 2CuO$$

அம்மோனியம் குளோரைடையும் சோடியம் நைட்ரைட்டையும் சேர்த்துச் சிறிது சூடு செய்தும், அம்மோனியம் டைகுரோமேட்டைச்

சூடு செய்தும், சூடுபடுத்தப்பட்ட குப்ரிக் ஆக்சைடு மீது அம்மோனியா வைச் செலுத்தியும் இதைத் தயாரிக்கலாம்.

(i) $NH_4Cl\ NaNO_2 \rightarrow NH_4NO_2 + NaCl$

$NH_4NO_2 \rightarrow N_2 \uparrow + 2H_2O$

(ii) $(NH_4)_2\ Cr_2O_7 \xrightarrow{\Delta} Cr_2O_3 + 4H_2O + N_2 \uparrow$

(iii) $3CuO + 2NH_3 \rightarrow 3Cu + 3H_2O + N_2 \uparrow$

பண்புகள்: இது நிறமற்ற, மணமற்ற, சுவையற்ற வாயு; சிறிதளவு நீரில் கரையும். இது மந்தத்தன்மையுடைய, வீரியம் குறைந்த ஒரு வாயு. இது தீப்பற்றக்கூடியதாகவோ, எரிதலைத் தூண்டக்கூடியதாகவோ இல்லை; ஆனால் லித்தியம், மக்னீசியம், கால்சியம், பேரியம், அலுமினியம் போன்ற உலோகங்களுடன் நேரிடையாக இணைந்து Li_3N, Mg_3Na, Ca_3N_2, Ba_3N_2, AlN ஆகிய நைட்ரைடுகளை முறையே கொடுக்கிறது. இந்த நைட்டிரைடுகள் நீருடன் வினைபுரிந்து, உலோக ஹைடிராக்சைடுகளையும் அம்மோனி யாவையும் கொடுக்கின்றன. போரன், சிலிகன் போன்ற தனிமங்களும் நைட்டிரஜனுடன் இணைந்து அவைகளின் நைட்டிரைடுகளான BN, Si_3N_4 ஆகியவைகளை வெண்சூட்டு வெப்பநிலையில் தருகின்றன. கால்சியம் கார்பைடை நைட்டிரஜனுடன் சேர்த்துச் சூடுசெய்தால் கால்சியம் சயனமைடு ($CaCN_2$) உண்டாகிறது. நைட்டிரஜன் ஆக்சிஜனுடனும், ஹைடிரஜனுடனும் நேரே தகுந்த சூழ்நிலையில் வினைபுரிந்து நைட்டிரிக் ஆக்சைடையும், அம்மோனியாவையும் முறையே கொடுக்கின்றது.

வாயுநிலையில் இதனுடைய அணுக்கட்டு எண் இரண்டாகும். இதன் மூலக்கூறில் உள்ள இரு அணுக்கருக்களுக்கு இடையே உள்ள தூரம் $1{\cdot}095A$. சாதாரண நிலையில் இதன் அமைப்பைக் கீழ்க்கண்ட வாறு குறிப்பிடலாம்.

$:N:::N:$ அல்லது $N{\equiv}N$.

வீரிய நைட்டிரஜன் (Active nitrogen): அழுத்தம் குறைவான நிலையில் இவ்வாயுவை மின் பாய்ச்சலுக்கு (discharge) உட்படுத்தினால் மஞ்சள்நிற ஒளிப்பிழம்பு உண்டாகின்றது. மின் பாய்ச்சலை நிறுத்திய பின்பும் ஒளிப்பிழம்பு நிலைத்திருக்கிறது. இத்தகைய ஒளிப்பிழம்பு உண்டாவதற்குக் காரணம் அதிக ஆற்றலுள்ள நைட்டிரஜன் உண்டா வதேயாகும் என்பது லார்டு ரலே என்பவரின் கருத்தாகும். சாதாரண நைட்டிரஜனைவிட இது வீரியமானதாகும். சோடியம், ஆர்சனிக், பாஸ்பரஸ், மெர்க்குரி ஆகியவைகளுடன் வினைப்பட்டு நைட்டிரைடைக் கொடுக்கிறது. காப்பர், கோல்டு போன்றவைகள் இதனுடன் வினைப்

பட்டு எவ்வித மாற்றமும் அடையாமல் இதைச் சாதாரண நைட்டிரஜனாக மாற்றிவிடுகின்றன. நைட்டிரிக் ஆக்சைடும் இதனுடன் வினை புரிந்து NO_2ஐக் கொடுக்கிறது. வீரிய நைட்டிரஜனில் அணுவான நைட்டிரஜனும், ஆற்றல் மிகுந்த நைட்டிரஜன் மூலக்கூறுகளும் இருப்பதாகக் கருதப்படுகிறது.

பயன்கள் : அம்மோனியா, நைட்டிரிக் அமிலம், கால்சியம் சயனமைடு, நைட்டிரைடு ஆகியவைகளைத் தயாரிக்க நைட்டிரஜன் பயன்படுகிறது; மின்விளக்குகள் தயாரிக்கவும், தெர்மாமீட்டர் செய்யவும், சாயப் பொருட்கள் உற்பத்தி செய்யவும், வெடிமருந்துகள் தயாரிக்கவும் பயன்படுகிறது.

நைட்டிரஜன் சேர்மங்கள்

நைட்டிரஜன் ஒன்றிலிருந்து ஐந்துவரை இணைதிறன்களைக் கொண்டது. இதனுடைய ஹைடிரைடுகளில் முக்கியமானது அம்மோனியாவாகும். மேலும் ஹைடிராக்சில் அமைன் (NH_2NH_2), ஹைடிரஜோய்க் ஆசிட் (HN_3) போன்றவைகள் இதனுடைய வேறு ஹைடிரைடுகளாகும்.

அம்மோனியா

அம்மோனியம் உப்புகளைச் சோடியம் ஹைடிராக்சைடுடன் சூடுபடுத்தல், உலோக நைட்டிரைடுகளை நீர்ப்பகுப்புக்கு உட்படுத்தல் ஆகிய முறைகளினால் அம்மோனியாவைப் பெறலாம். சோதனைச் சாலையில் 'அம்மோனியம் குளோரைடை நீரற்ற கால்சியம் ஹைடிராக்சைடுடன் சேர்த்துச் சூடுசெய்து இது தயாரிக்கப்படுகிறது. இனி வியாபார முறையில் இதைத் தயாரிக்கும் முறைகளைக் கவனிப்போம்.

(i) **ஹேபர் முறை** (The Haber Process): இது மிக முக்கியமான முறையாகும். இதில் ஒரு பங்கு கனஅளவு நைட்டிரஜனும் மூன்று பங்கு கனஅளவு ஹைடிரஜனும் தகுந்த நிபந்தனைகளின்படி வினைப்பட்டு இரண்டு பங்கு கனஅளவு அம்மோனியாவைக் கொடுக்கின்றன. இது மீளும் தன்மையுடைய வெப்பம் வெளிவிடும் வினை.

$$N_2 + 3H_2 \xrightarrow{Fe} 2NH_3 + 24400 \text{ கலோரிகள்.}$$

இவ்வினையில் 4 பங்கு கனஅளவு நைட்டிரஜன் வாயுவும் ஹைடிரஜன் வாயுவும் சேர்ந்து இரண்டு பங்கு கனஅளவுள்ள அம்மோனியா வாயு பெறப்படுகிறது. ஆகையால் லீசேட்லியர் கொள்கைப்படி (Le Chatalier's principle) குறைந்த வெப்பநிலையிலும் அதிக

அழுத்தத்திலும்தான் அம்மோனியாவின் விளைச்சல் அதிகமாக இருக்கும். வெப்பநிலை அதிகமாக இருந்தால் அம்மோனியா உண்டாகும் திசை வேகத்தைக் (velocity) காட்டிலும், அம்மோனியா சிதையும் திசைவேகம் அதிகமாயுள்ளது. ஆகவே வெப்பநிலை அதிகரித்தால் அம்மோனியாவின் விளைச்சல் குறைகிறது; நைட்ரஜன் ஹைடிரஜன் ஆகியவைகளின் அளவு அதிகமாகிறது. வெப்பநிலை எவ்வளவுக்கெவ்வளவு குறைகிறதோ அவ்வளவுக்கவ்வளவு அம்மோனியாவின் விளைச்சல் அதிகரிக்கிறது. ஆனால், குறைந்த வெப்பநிலையில் இவ்வினை சமநிலையை (equilibrium) மெதுவாகத்தான் எய்துகிறது. ஆகையால் ஹேபர் முறையில் அம்மோனியாவைத் தயாரிக்கும்போது தகுந்த வினைவேகமாற்றி (இரும்பு) பயன்படுத்தப்படுகிறது. வினைவேகமாற்றியின் தூண்டியாக (promoter) அலுமினா, பொட்டாசியம் ஆக்சைடு, அல்லது மாலிப்டினம் ஆகியவற்றில் ஏதேனும் ஒன்றைப் பயன்படுத்தலாம். இம் முறையில் வெப்பநிலை 500° ஆகவும், 200 மடங்கு காற்று அழுத்தமும் இருந்தால் விளைச்சல் அதிகமாக இருக்கும். இந்த நிபந்தனைகளின்படி 12% விளைச்சல் கிடைக்கும்.

இம்முறையில் பயன்படும் நைட்டிரஜனைக் காற்றிலிருந்து பிரித்து எடுக்கப்படுகிறது. ஹைடிரஜனை (a) நீரை மின் பகுத்தலினாலோ (b) நீர் வாயுவிலிருந்தோ அல்லது (c) கரிஉலை வாயுவிலிருந்தோ தயாரிக்கிறார்கள். நீர்வாயுவை மிகையான நீராவியுடன் சேர்த்து 500°-ல் உள்ள இரும்பு வேகமாற்றியின் மீது செலுத்தினால் கார்பன் மானாக்சைடு, கார்பன் டை ஆக்சைடாக ஏற்றமடைகிறது.

$$CO + H_2O \rightleftharpoons CO_2\uparrow + H_2\uparrow$$

இதை அழுத்தத்துடன் நீரில் செலுத்தினால் கார்பன் டை ஆக்ஸைடு கரைகிறது. மிகச்சிறு அளவில் இருக்கும் கார்பன் மோனாக்சைடை அம்மோனியா கலந்த குப்ரஸ் குளோரைடு கரைசலில் செலுத்தி நீக்கப்படுகிறது. எஞ்சியுள்ள ஹைடிரஜனை நைட்டிரஜனுடன் 3 : 1 என்ற கனஅளவு விகிதத்தில் ஹேபர் முறைப்படி வினைப்படுத்தினால் அம்மோனியாவைப் பெறலாம்.

(ii) சயனமைடு முறை (Cyanamide Process): முதலில் சுண்ணம்புக் கல்லை மிகுதியான கரியுடன் சேர்த்து மின்உலையில் சூடுபடுத்த வேண்டும். அப்போது கால்சியம் கார்பைடு உண்டாகிறது.

$$CaCO_3 + 4C \xrightarrow{1100^\circ} CaC_2 + 3CO\uparrow$$

மேற்கண்ட முறையில் பெற்ற கால்சியம் கார்பைடைத் தூளாக்கிச் சிறிது CaF_2-உடன் சேர்த்து நைட்டிரஜனுடன் அக்கலவையை மின்

உலையில் 1000° வெப்பநிலைக்குச் சூடுபடுத்த, கால்சியம் சயனமைடு உண்டாகிறது.

$$CaC_2+N_2 \rightarrow CaCN_2+C$$

கால்சியம் சயனமைடைக் கொதிநீராவியுடன் (steam) அதிக அழுத்தத்தில் வினைப்படுத்தினால் அது சிதைவடைந்து, அம்மோனியாவைக் கொடுக்கிறது.

$$CaCN_2+3H_2O \rightarrow CaCO_3+2NH_3$$

(iii) செர்ப்பெக் முறை (Serpeck Process): அலுமினாவைக் கார்பனுடன் சேர்த்து நைட்டிரஜனோடு 1800° வெப்பநிலைக்குச் சூடு படுத்தினால், அலுமினியம் நைட்டிரைடு உண்டாகிறது.

$$Al_2O_3+3C+N_2 \rightarrow 2AlN+3CO\uparrow$$

இந்த அலுமினியம் நைட்ரைடை நீர்த்த சூடான காரத்துடன் சேர்த்தால் அது சிதைவடைந்து அம்மோனியாவைக் கொடுக்கிறது.

$$2AlN+3H_2O \rightarrow Al_2O_3+NH_3$$

இம்முறையைப் பயன்படுத்தி பாக்சைட்டு தாதுவை TiO_2 போன்ற மாசுகளினின்றும் தூய்மைப்படுத்தி தூய்மையான அலுமினியம் ஆக்சைடைப் பெறலாம். இங்கு அம்மோனியா உடன்விளைவு (bye-product) ஆகக் கிடைக்கிறது.

பண்புகள்: இது நிறமற்ற, நெடியுடைய, காற்றைவிட இலேசான, ரில் எளிதில் அதிகமாகக் கரையும் தன்மையுடைய வாயு. ஒரு பங்கு நீரில் 700 பங்கு அம்மோனியா கரைகிறது. ஐஸ், கால்சியம் குளோரைடும் சேர்ந்த உறைகலவையைப் பயன்படுத்தி அம்மோனியாவை எளிதில் நீர்மமாக்கிவிடலாம். நீர்ம அம்மோனியாவின் ஒப்பு அடர்த்தி –0°91 ஆகும்.

இது காரத் தன்மையுடையது. ஆகையால் அமிலங்களுடன் வினை புரிந்து உப்புகளைக் கொடுக்கிறது. இது ஓர் ஆக்சிஜன் ஒடுக்கி; ஆகையால் குப்ரிக் ஆக்சைடு, லெட் ஆக்சைடு போன்றவைகளை உலோகங்களாக ஒடுக்குகிறது. இது குளோரினுடன் வினைப்பட்டு நைட்டிரஜனாக ஏற்றமடைகிறது. மிகையான குளோரினுடன் நைட்டிரஜன் டிரைகுளோரைடு (NCl_3) என்ற வெடிக்கும் தன்மையுள்ள பொருளைக் கொடுக்கிறது. இது கார்பன் டைஆக்சைடுடன் வினைப்பட்டு அம்மோனியம் கார்பமேட்டைக் கொடுக்கிறது. பின்னது சிதைந்து யூரியா எனப்படும் உரமாகப் பயன்படும் சேர்மத்தைக் கொடுக்கிறது.

$$2NH_3+CO_2 \rightarrow NH_2COONH_4$$ (அம்மோனியம் கார்பமேட்டு)

$$NH2COONH_4 \rightarrow H_2O+NH_2-CO-NH_2$$ (யூரியா)

இது உலோக உப்புகளுடன் சேர்ந்து $CaCl_2 \cdot 8NH_3$, $AgCl \cdot 3NH_3$ போன்ற கூட்டுச் சேர்மங்களைக் கொடுக்கிறது. அம்மோனியா நீரில் கரைந்து அம்மோனியம் ஹைடிராக்சைடை உண்டாக்குகிறது.

$$NH_3 + H_2O \rightleftharpoons NH_4OH \rightleftharpoons NH_4^+ + OH^-$$

இதன் வீரியம் குறைந்த தன்மைக்குக் காரணம் இதிலுள்ள ஹைடிரஜன் பிணைப்புதான் எனக் கருதப்படுகிறது. NH_4OH குறைவாய் அயனிகளை உண்டாக்குவதற்கும் இதுதான் காரணமாகும்.

$$NH_4^+ + OH^- \rightleftharpoons H-\overset{\displaystyle H \atop |}{\underset{\displaystyle | \atop H}{N}}-H \ldots\ldots O-H$$

கார உலோகங்கள் நீர்ம அம்மோனியாவில் கரைகின்றன. ஆனால், அதிக வெப்பநிலையில் ஹைடிரஜனை அம்மோனியாவிலிருந்து வெளியேற்றுகின்றன. அம்மோனியாவின் காரவுலோகக் கரைசல்கள் ஆழ்ந்த நிறமுடையவை. இத்தகைய கரைசல்கள் சிறந்த ஒடுக்கிகளாகச் செயல்படுகின்றன.

காரமண் உலோகங்கள் நீர்ம அம்மோனியாவுடன் $Ca(NH_3)_6$, $Ba(NH_3)_6$, $Sr(NH_3)_6$ போன்ற கூட்டுச் சேர்மங்களான அம்மோனேட்டுகளைக் கொடுக்கின்றன.

பயன்கள் : குளிர்காப்புப் பெட்டிகளில் குளிர்ச்சியை உண்டாக்க அம்மோனியா பயன்படுகிறது. நைட்ரிக் அமிலம், சோடியம் கார்பனேட்டு, அம்மோனியம் குளோரைடு, சாயங்கள் முதலியன தயாரிக்கப் பயனாகிறது. அம்மோனியம் சல்பேட்டு, அம்மோனியம், கால்சியம் பாஸ்பேட்டுகள் ஆகிய உரங்களைத் தயாரிக்கவும், அம்மோனியம் நைட்ரேட்டைத் தயாரிக்கவும் பயன்படுகிறது. இரசாயன கரணியாகவும் அம்மோனியாவைப் பயன்படுத்துகிறார்கள்.

பண்பறி பகுப்புமுறை : அம்மோனியா வாயு ஹைடிரோகுளோரிக அமிலத்தில் தோய்த்த கண்ணாடித் தண்டுடன் அடர் வெண்புகையை உண்டாக்குகிறது. மெர்க்குரஸ் நைட்டிரேட்டில் நனைத்த தாளை இதில் காட்டினால் கறுப்பாக மாறுகிறது. அம்மோனியா நெஸ்லரின் காரணியுடன் (Nessler's reagent) பழுப்பு நிற வீழ்படிவைக் கொடுக்கிறது.

$$4NH_3 + 2Hg_2(NO_3)_2 + H_2O \rightarrow NH_2HgOHgNO_3 \downarrow + 2Hg + 3NH_4NO_3$$

$$2K_2HgI_4 + 3KOH + NH_3 \rightarrow NH_2HgOHgI + 7KI + 2H_2O$$

(நெஸ்லரின் கரணி) மில்லன்ஸ் காரத்தின் அயோடைடு
(Iodide of Millon's base)

பருமனறி பகுப்பு முறை: குறிப்பிட்ட கனஅளவு அமிலத்தில் அம்மோனியாவைக் கரைத்து எஞ்சியுள்ள அமிலத்தில் அளவறி காரக் கரைசலுடன் தரம் பார்க்கவேண்டும்.

ஹைட்ரஸீன் (Hydrazine) (NH_2NH_2): அம்மோனியா மூலக் கூறிலுள்ள ஒரு ஹைடிரஜன் அணுவை அமினே (amino, NH_2) உறுப்பால் பதிலீடு செய்தால் ஹைடிரஸீன் (hydrazine) கிடைக்கும். ஜெலாடினில் (gelatine) கரைத்த அம்மோனியாவுடன் சோடியம் ஹைபோ குளோரைட்டை வினைப்படுத்தினல் ஹைடிரஸீன் உண்டாகிறது.

$$NH_3 + NaOCl \rightarrow \underset{\text{மானே குளோரமைன்}}{NH_2Cl} + NaOH$$

$$NaOH + NH_2Cl + NH_3 \rightarrow NH_2NH_2 + NaCl + H_2O$$

ஹைடிரஸீனும் மானேகுளோரமைனும் வினைபுரிவதைத் தடுக்க இவ்வினையின்போது ஜெலாட்டின் சேர்க்கப்படுகிறது.

$$N_2H_4 + 2NH_2Cl \rightarrow 2NH_4Cl + N_2$$

மேலே குறித்த வினையைத் தூண்டக்கூடிய வேகமாற்றிகளான உலோக அயனிகளான Fe^{3+}, Cu^{2+} முதலியவைகளை ஜெலாட்டின், குளு (glue) ஆகியவைகள் கவர்ந்துகொள்கின்றன. இவ்வினை முடிந்த வுடன் கரைசலை அடர்ப்பித்து மிகையான சல்பூரிக் அமிலத்துடன் நடு நிலைப்படுத்தவேண்டும். இதைக் குளிர்வித்தால் ஹைடிரஸீன் சல்பேட்டு ($N_2H_4 \cdot H_2SO_4$) நிறமற்ற படிகங்களாகப் பிரிகிறது.

இத்துடன் அடர் பொட்டாசியம் ஹைடிராக்சைடு கரைசலைச் சேர்த்துக் குறைவான அழுத்தத்தில் காய்ச்சி வடித்தால், ஹைடிரஸீன் மானே ஹைட்டிரேட்டு ($N_2H_4 \cdot H_2O$) உண்டாகிறது. இதை மீண்டும் திண்மப் பொட்டாசியம் ஹைடிராக்சைடுடன் குறைவான அழுத்தத்தில் காய்ச்சி வடித்தால் நீரற்ற ஹைட்ரஸீன் கிடைக்கும்.

பண்புகள்: இது நிறமற்ற, நீர் ஈர்க்கும் தன்மையுள்ள நீரிலும், ஆல்கஹாலிலும் நன்கு கரையக்கூடிய திரவம். இதன் உருகுநிலை 1·4°; கொதிநிலை 113·5°. இது மிக எளிதில் அயனிகளாகப் பிரிகிறது.

ஹைடிரஸீன் இரண்டு வகையான உப்புகளைக் கொடுக்கிறது: (a) $N_2H_4 \cdot HCl$ அல்லது $N_2H_5^+Cl^{--}$; (b) $N_2H_4 2HCl \rightarrow [N_2H_6]^{2+} + 2Cl^-$ இவ்வுப்புகள் நீரில் நன்கு கரைகின்றன. $(N_2H_4)_2\ H_2SO_4$ நீரில் சிறிதளவுதான் கரையும். இவைகளை அம்மோனியம் உப்பு களுடன் ஒப்பிடலாம். ஹைட்ரஸீனும் அதனுடைய உப்புகளும்

வீரியமான ஒடுக்கிகளாகும். சோடியம் பைகார்பனேட்டுச் சேர்ந்த அயோடின் கரைசல் இதனால் நிறநீக்கம் அடைகிறது.

$$N_2H_4+2I_2 \rightarrow 4HI+N_2\uparrow$$

நீர்த்த சல்பூரிக் அமிலம் கலந்த பொட்டாசியம் பெர்மாங்கனேட்டுடன் இது வினைபுரிகிறது.

$$5N_2H_4+4KMnO_4+6H_2SO_4 \rightarrow 2K_2SO_4+4MnSO_4+16H_2O+5N_2\uparrow$$

இது காரத்தன்மையுடைய காப்பர் (II) ஆக்சைடு கரைசலைக் காப்பர் (I) ஆக்சைடாக ஒடுக்குகிறது.

$$N_2H_4+4CuO \rightarrow 2Cu_2O+2H_2O+N_2\uparrow$$

ஃபெரிக் உப்புகளை ஃபெரஸ் உப்புகளாகவும் அயோடேட்டுகளை அயோடைடாகவும் இது ஒடுக்குகிறது.

$$N_2H_4+4FeCl_3 \rightarrow 4FeCl_2+4HCl+N_2\uparrow$$

$$3N_2H_4+2IO_3^- \rightarrow 2I^-+6H_2O+3N_2\uparrow$$

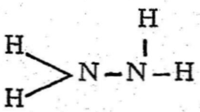
கார ஃபெரிசயனைடை ஃபெரோசயனைடாக ஒடுக்குகிறது.

$$N_2H_4+4[Fe(CN)_6]^{-3}+4(OH)^- \rightarrow 4Fe(CN)_6^{-4}+4H_2O+N_2\uparrow$$

இதனுடைய ஒடுக்கம் செய்யும் தன்மையைக் கீழ்க்கண்டவாறு விளக்கலாம்.

$$N_2H_4+4(OH)^- \rightleftharpoons N_2+4H_2O+4e^-$$

இதனுடைய இருமுனை திருப்புத் திறனும் (dipole moment) ராமன் நிற நிரலும் இதை ஒரு சமச்சீரற்ற மூலக்கூறெனக் கருதச் செய்கிறது.



பயன்கள் : கரிம இரசாயனத்தில் கார்பொனைல் உறுப்புள்ள சேர்மங்களைக் கண்டுபிடிக்க இது பயன்படுகிறது. ராக்கெட் எரிபொருளாகவும் பயன்படுகிறது.

ஹைட்ரஸோயிக் அமிலம், HN_3

(Hydrozoic Acid)

ஹைடிரோகுளோரைடை நைட்டிரஸ் அமிலத்துடன் சேர்த்து இதைப் பெறலாம்.

$$NH_2NH_2 \cdot HCl+HNO_2 \rightarrow N_3H+2H_2O+HCl$$

சோடமைடை நைட்டிரஸ் ஆக்சைடுடன் 200° வெப்பநிலைக்குச் சூடுபடுத்தியும் இதை அடையலாம்.

$$NaNH_2+N_2O \rightarrow NaN_3+H_2O$$

இதை நீர்த்த சல்பூரிக் அமிலத்துடன் வெற்றிடத்தில் காய்ச்சி வடித்தால் ஹைடிரஸோயிக் அமிலம் (hydrazoic acid) உண்டாகிறது.

பண்புகள் : இது நிறமற்ற, நச்சுத் தன்மையுடைய, வெடிக்கும் தன்மையுடைய திரவம். இதனுடைய உறைநிலை −80° ; கொதிநிலை −37°. இதனுடைய நீர்க்கரைசல் சிறிது அமிலத் தன்மையுடையதா யிருக்கிறது. இதன் அடர் கரைசலைச் சூடுபடுத்தினால் வெடிக்கிறது. எல்லா அசைடுகளும் (azides) சூடுபடுத்தும்போது வெடிக்கின்றன. கார உலோக அசைடுகளும், காரமண் உலோக அசைடுகளும் நீரில் கரைகின்றன.

ஹைடிரஸோயிக் அமிலத்தில் சிங்க், காப்பர், இரும்பு போன்ற உலோகங்கள் கரைகின்றன. உலோக அசைடும் அம்மோனியாவும் நைட்டிரஜனும் உண்டாகின்றன.

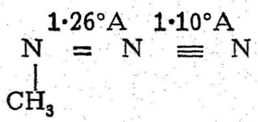
$$Zn+3HN_3 \rightarrow Zn(N_3)_2+N_2\uparrow+NH_3\uparrow$$

கார உலோக அசைடுகளைச் சூடுபடுத்தினால் நைட்டிரஜன் உண்டாகிறது.

$$2Na\,N_3 \rightarrow 2Na+3N_2\uparrow$$

லெட் அசைடை வெடிப் பொருளாக மெர்க்குரி ஃபல்மினேட்டுக்குப் பதிலாகப் பயன்படுத்தலாம்.

அயானிக் அசைடுகள், சகபிணைப்பு அசைடுகள் ஆகியவற்றின் பாரகர் (parachor), இருமுனை திருப்புத் திறன் முதலிய மதிப்புகள் அவைகளிலுள்ள மூன்று நைட்டிரஜன் அணுக்கள் நேர்க்கோட்டில் அமைந்திருப்பதாகக் காட்டுகிறது. மெத்தில் அசைடின் எலெக்ட்ரான் கோணல் (electron disfraction) ஆய்வுகள் கீழ்க்கண்ட அமைப்பைக் குறிக்கின்றன !



எல்லாவிதமான ஆராய்ச்சிகளும் கீழ்க்கண்ட உடன் இசைவு (resonance) அமைப்புகளை வலியுறுத்துகின்றன :

$$R-N=N^+=N^-, \quad R-N^- -N^+\equiv N$$

ஹைடிரஸோயிக் அமிலத்தைப் பொறுத்தவரை இரண்டாவது அமைப்பு மிக முக்கியமானதாகும்.

ஹைட்ராக்ஸில்லம்மீன், NH_2OH
(Hydroxylamine)

அம்மோனியாவிலுள்ள ஒரு ஹைடிரஜனை ஹைடிராக்சில் உறுப்பால் பதிலீடு செய்தால் இது தோன்றுகிறது. அம்மோனியா, ஹைடிரஜின் ஆகியவற்றைப் போன்று ஹைடிராக்ஸில்லம்மீன் (hydroxylamine) சிறிது கார குணமுடையதாயுள்ளது.

டின்னும் ஹைடிரோகுளோரிக் அமிலமும் கொண்டுள்ள குடுவை யுள் நைட்டிரிக் ஆக்சைடைச் செலுத்தினால் இதைப் பெறலாம். ஆகவே நைட்டிரிக் ஆக்சைடு பிறவிநிலை ஹைடிரஜனால் ஒடுக்க மடைகிறது.

$$2NO+6H \rightarrow 2NH_2OH$$

நைட்டிரிக் அமிலத்தை மின்சாரத்தால் ஒடுக்குவதன் மூலமும் இதை அடையலாம்.

$$HNO_3+6H \rightarrow NH_2 . OH+2H_2O$$

அடர் சோடியம் நைட்டிரைட்டுக் கரைசலையும் சோடியம் கார்ப னேட்டுக் கரைசலையும் சேர்த்து 0°க்குக் குறைவான வெப்பநிலைக்குக் குளிர்வித்து இதனுள் சல்பர் டைஆக்சைடைச் செலுத்தவேண்டும். வினை முடிந்தவுடன் கிடைக்கும் கரைசலை நீர்த்த கந்தக அமிலத்துடன் சேர்த்து 90°க்கு 2 நாட்களுக்குச் சூடுபடுத்த வேண்டும். இக் கரை சலுடன் சோடியம் கார்பனேட்டைச் சேர்த்து நடுநிலை அடையச் செய்து பின்னர் அடர்ப்பிக்க வேண்டும். அதன் பிறகு படிகமாக்குதல் முறையில் சோடியம் சல்பேட்டை இதிலிருந்து பிரித்துவிடலாம்.

$$NaNO_2+3NaHSO_3 \rightarrow HON(SO_3Na)_2+Na_2SO_3+H_2O$$
$$HON(SO_3Na)_2+H_2O \rightarrow HONH(SO_3Na)+NaHSO_4$$
$$HONH(SO_3Na)+H_2O \rightarrow HO . NH_2+NaHSO_4$$

பெட்ரோலியத்திலிருந்து அசிட்டிக் அமிலத்தைத் தயாரிக்கும் போது, இது உடன்வினை பொருளாகக் கிடைக்கிறது. இங்குக் கிடைக்கும் ஈதேனை நைட்டிரோ ஈத்தேனாக மாற்றவேண்டும். இதை அடர் சல்பூரிக் அமிலத்துடன் சேர்த்தால் ஹைடிராக்சில் அமைன் உண்டாகிறது.

$$CH_3CH_2NO_2 \rightarrow CH_3-\overset{\overset{OH}{|}}{C}=NOH \rightarrow CH_3COOH+NH_2OH$$

மெதில் ஆல்கஹாலில் கரைத்த ஹைடிராக்சில் அமைன் ஹைடிரோ குளோரைடுடன் சோடியம் மெதிலேட்டைச் சேர்த்து வினைப்படுத்தி

ஆல்கஹாலை ஆவியாக்கி வெளியேற்றவேண்டும். அப்போது நீரற்ற ஹைடிராக்சில் அமைன் உண்டாகின்றது.

$$NH_2OH\ HCl + NaOCH_3 \rightarrow NH_2OH + CH_3OH + NaCl$$

சோடியம் குளோரைடை வடித்தெடுப்பதன் மூலம் பிரித்து விடலாம்.

பண்புகள்: ஹைடிராக்ஸில்லம்மீன் நிறமற்ற, நீர் உறிஞ்சும் தன்மையுள்ள படிக வடிவிலுள்ள பொருள். இதன் உருகுநிலை $-34°$; இது நிலையற்றது; அறை வெப்பநிலையில் சிதைந்துவிடக்கூடியது.

$$3NH_2OH \rightarrow N_2\uparrow + NH_3\uparrow + 3H_2O$$

இதனுடைய நீர்க்கரைசல் நிலையான தன்மை பெற்றுள்ளது. அப்போது $(NH_3OH)OH$ உண்டாவதாகக் கருதப்படுகிறது. இப் பண்பில் இது அம்மோனியம் ஹைடிராக்ஸைடுடன் ஒத்திருக்கிறது. இதுவும் அமிலங்களுடன் வினைப்படுகிறது.

$$[NH_3OH]\ OH + HCl \rightleftharpoons [HONH_3]\ Cl + H_2O$$

இதனுடைய உப்புகள் சிறிதளவு நீர்ப் பகுப்புக்கு உட்படுகிறது. இதனுடைய கரைசலை அளவறி காரக் கரைசலுடன் தரம் பார்க்கலாம். ஹைடிராக்சில் அமைன் மிகவும் வீரியமுள்ளதாகும். இது குளோரினுடனும் சோடியத்துடனும் தீப்பற்றி எரியக்கூடியது. இது ஆக்ஸிஜன் ஒடுக்கியாகவும் ஏற்றியாகவும் செயல்படுகிறது.

(a) **காரக் கரைசல்களில்** இது ஒரு சிறந்த ஒடுக்கி:

$$2NH_2OH + 2(OH)^- \rightleftharpoons N_2 + 4H_2O + 2e^-$$

(b) **அமிலக் கரைசல்களில்** இது ஏற்றியாகச் செயல்படுகிறது:

$$NH_3OH^+ \rightleftharpoons \tfrac{1}{2}N_2 + 2H^+ + H_2O + e^-$$

இது ஃபெலிங்ஸ் கரைசலையும் (Felings solution) ஃபெரிக் உப்புகளையும் ஒடுக்குகிறது.

$$4CuO + 2NH_2OH \rightarrow 2Cu_2O + N_2O + 3H_2O$$

$$4Fe^{+++} + 2NH_2OH \rightarrow 4Fe^{++} + N_2O + 4H^+ + H_2O$$

மெர்க்குரி, சில்வர், கோல்டு, பிளாட்டினம் ஆகியவைகளின் உப்புகளை உலோகங்களாக ஒடுக்குகிறது. சோடியம் கார்பனேட்டும், அயோடினும் சேர்ந்த கரைசலை நிற நீக்கமடையச் செய்கிறது.

$$2I_2 + 2NH_2OH \rightarrow 4HI + N_2O\uparrow + H_2O$$

ஹைடிராக்சில் அமைனின் காரக் கரைசல், ஃபெரஸ் ஹைடிராக்சைடை ஃபெரிக் ஹைடிராக்சைடாக ஏற்றமடையச் செய்கிறது.

$$NH_2OH + 2Fe(OH)_2 + H_2O \rightarrow NH_3\uparrow + 2Fe(OH)_3$$

இது ஹைடிரஜன் பெராக்சைடையும் ஆக்ஸிஜனாக ஏற்றமடையச் செய்கிறது.

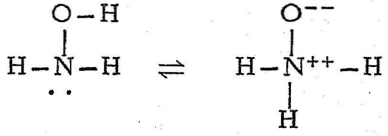
$$NH_2OH + H_2O_2 \rightarrow NH_3\uparrow + O_2\uparrow + H_2O$$

ஆர்சினைட்டை ஆர்சினேட்டாகவும், ஸ்டேன்னஸ் உப்புகளை ஸ்டேன்னிக் உப்புகளாகவும், ஹைடிரோ அயோடிக் அமிலத்தை அயோடினாகவும் இது ஏற்றமடையச் செய்கிறது.

அமைப்பு : ஹைட்ராக்ஸில்லம்மீனின் இரண்டு இயங்கு சமநிலை அமைப்புகள் பின்வருமாறு :

$$NH_2OH \rightleftharpoons NH_3O$$

அமிலத்தன்மை காரத்தன்மை



நைட்டிரஜன் ஆக்சைடுகள்

(Oxides of Nitrogen)

நைட்டிரஸ் ஆக்சைடு, N_2O: அம்மோனியம் நைட்டிரேட்டைச் சூடுபடுத்தினால் நைட்டிரஸ் ஆக்சைடு உண்டாகிறது.

$$NH_4NO_3 \rightarrow N_2O + 2H_2O$$

அடர் கந்தக அமிலத்தில் கரைத்த ஃபெரஸ் சல்பேட்டுக் கரைசலின் ஊடே இதைச் செலுத்தும்போது நீரும் நைட்டிரிக் ஆக்சைடும் நீக்கப்படுகின்றன.

தூய்மையான நைட்டிரஸ் ஆக்சைடைத் தயாரிக்க, ஹைடிராக்சில் அமைன் ஹைடிரோ குளோரைடைச் சோடியம் நைட்டிரைட்டுடன் சேர்க்கவேண்டும்.

$$NH_2OH\ HCl + NaNO_2 \rightarrow N_2O + NaCl + 2H_2O$$

குணங்கள் : நைட்டிரஸ் ஆக்சைடு நிறமற்ற, இலேசான தித்திப்புச் சுவையும் மணமும் உடைய வாயு. இது காற்றைவிட $1\frac{1}{2}$ மடங்கு கனமாயும், நீரில் கரையக்கூடியதாயும் உள்ளது. இதைக் குளிரச்செய்து திரவமாக்கலாம். இது எரியும் பொருள்களை நன்கு எரியவிடும் ; அப்போது இது சிதைகிறது.

$$2N_2O \rightarrow 2N_2 + O_2$$

இந்த வாயுவை நுகரும்போது நகைப்பைத் தூண்டும் உணர்ச்சி உண்டாவதால் இதை நகைப்பூட்டும் வாயு (laughing gas) என்றழைக்கிறோம். அதிகமாக நுகர்ந்துவிட்டால் மயக்கம் ஏற்படும். ஆகையால் இது மிதமான உணர்ச்சி அகற்றியாகப் (anaesthetic) பயன்படுகிறது. நைட்டிரஸ் ஆக்சைடு வாயுவின் புறச்சிவப்பு நிரலும் (infra-red specturm) திரவ அல்லது திண்ம நைட்டிரஸ் ஆக்சைடின் X-கதிர் கோணல் ஆய்வுகளும் கீழ்க்கண்ட அமைப்புகளைக் காட்டுகின்றன. இது உடன் இசைவு அமைப்பைப் பெற்றுள்ளது என்பதும் குறிப்பிடத்தக்கது.

$$N \Leftarrow N = O\,;\; N = N \Rightarrow O$$

இது கார்பன் மோனாக்சைடுடன் பலவிதங்களில் ஒத்திருக்கிறது.

நைட்டிரிக் ஆக்ஸைடு NO **(Nitric oxide) :** மிதமான அடர் நைட்டிரிக் அமிலத்துடன் காப்பர் துண்டுகளைச் சேர்த்தால், நைட்டிரிக் ஆக்ஸைடு உண்டாகிறது.

$$3Cu + 8HNO_3 \rightarrow 3Cu(NO_3)_2 + 4H_2O + 2NO\uparrow$$

பொட்டாசியம் நைட்டிரேட்டுடன் ஃபெரஸ் சல்பேட்டையும் அடர் கந்தக அமிலத்தையும் சேர்த்தால் இது உண்டாகும்.

$$6FeSO_4 + 2KNO_3 + 4H_2SO_4 \rightarrow 3Fe_2(SO_4)_3 + K_2SO_4 + 2NO$$

பொட்டாசியம் நைட்டிரேட்டோ அல்லது நைட்டிரிக் அமிலமோ சேர்ந்த சல்பூரிக் அமிலத்திற்கு மெர்க்குரியைச் சேர்த்தால் சுத்தமான நைட்டிரிக் ஆக்சைடைப் பெறலாம்.

$$2KNO_3 + 6Hg + 3H_2SO_4 \rightarrow 3HgSO_4 + K_2SO_4 + 2NO + 4H_2O$$

பண்புகள் : நைட்டிரிக் ஆக்சைடு நிறமற்ற, காற்றைவிடக் கனமான, நீரில் சிறிது கரையக்கூடிய வாயு. குளிர்ந்த ஃபெரஸ் சல்பேட்டுக் கரைசலில் இது கரைந்து பழுப்புநிற $FeSO_4NO$ உண்டாகிறது. இந்த வினை நைட்டிரேட்டு உறுப்பைக் கண்டுபிடிக்கப் பயன்படுகிறது.

இது நிலைத்தன்மை உடையது ; 1000° வெப்பநிலையில்தான் சிதைவடைகிறது.

$$2NO \rightleftharpoons N_2 + O_2$$

நைட்டிரிக் ஆக்ஸைடு ஆக்சிஜனுடன் சேர்ந்து பழுப்பு நிற நைட்டிரஜன் டைஆக்சைடைக் கொடுக்கிறது.

$$2NO + O_2 \rightarrow 2NO_2$$

இது குளோரினுடன் கரியின் முன்னிலையில் சேர்ந்து நைட்டிரோசைல் குளோரைடைக் கொடுக்கிறது.

$$2NO + Cl_2 \rightarrow 2NOCl$$

இதே முறையில் புரோமினுடன் வினைப்பட்டு நைட்டிரோசைல் புரோமைடு கிடைக்கிறது. நைட்டிரிக் ஆக்சைடு தாமிரத்தினுலும், ஹைடிரஜனேடு மின்பொறி உண்டாக்கும்போதும் நைட்டிரஜனைக் குறைக்கப்படுகிறது.

$$2Cu + 2NO \rightarrow 2CuO + N_2$$

$$2H_2 + 2NO \rightarrow 2H_2O + N_2$$

சல்பூரஸ் அமிலத்துடன் இது வினைப்படும்போது நைட்டிரஸ் ஆக்சைடாக ஒடுக்கமடைகிறது.

$$2NO + H_2SO_3 \rightarrow H_2SO_4 + N_2O$$

நைட்டிரிக் ஆக்சைடை ஹைடிரஜனுடன் சேர்த்துக் கருப்புப் பிளாட்டினத்தின் மூலம் இதைச் செலுத்தும்போது அம்மோனியாவாக ஒடுக்கமடைகிறது.

$$5H_2 + 2NO \rightarrow 2NH_3 + 2H_2O$$

நீர்த்த அயோடின் கரைசல் இதை நைட்டிரிக் அமிலமாக ஏற்றமடையச் செய்கிறது.

$$2NO + 4H_2O + 3I_2 \rightarrow 2HNO_3 + 6HI$$

அமிலம் கலந்த பொட்டாசியம் பெர்மாங்கனேட்டின் நிறத்தை இது நீக்குகிறது :

$$10NO + 6KMnO_4 + 9H_2SO_4 \rightarrow 10HNO_3 + 3K_2SO_4 + 6MnSO_4 + 4H_2O$$

இதனுடைய குறைவான இருமுனைத் திருப்புத்திறனும், மின் கடத்தாப்பொருள் மாறிலியும் (dielectric constant) இதனுடைய மூன்று எலெக்ட்ரான் பிணைப்பைக் காட்டுகின்றன.

$$:\overset{\cdots}{N}::O: \text{ அல்லது } :\overset{\cdots}{N}=O:$$

நைட்டிரஜன் செஸ்குவியாக்சைடு, N_2O_3 (Nitrogen sesquioxide): திரவ நிலையில் இது நிலையானது. ஆனால், ஆவியான நிலையில் சிதைவடைகிறது.

$$N_2O_3 \rightleftharpoons NO + NO_2$$

நைட்டிரிக் ஆக்சைடையும், நைட்டிரஜன் டைஆக்சைடையும் கலந்தால் இது கிடைக்கிறது.

$$NO + NO_2 \rightarrow N_2O_3$$

60% நைட்டிரிக் அமிலத்தை ஆர்சினியஸ் அமிலத்துடன் சேர்க்கும்போது இது உண்டாகிறது.

$$AS_2O_3+2HNO_3 \rightarrow AS_2O_5+N_2O_3+H_2O$$

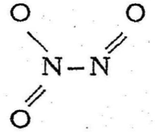
இதை உறை கலவையால் (freezing mixture) குளிரவைத்தால் ஆழ்ந்த நீலநிறத் திரவம் கிடைக்கிறது. சிவப்பு நிறமான இதன் வாயுவைச் சோடியம் ஹைடிராக்சைடில் கரைத்தால் சோடியம் நைட்டிரைட்டு உண்டாகிறது.

$$N_2O_3+2NaOH \rightarrow 2NaNO_2+H_2O$$

சல்பூரிக் அமிலத்தில் நைட்டிரஜன் செஸ்குவி ஆக்சைடைக் கரைத்தால் நைட்டிரோசில் சல்பூரிக் அமிலம் கிடைக்கிறது.

$$2H_2SO_4+N_2O_3 \rightarrow 2SO_2(OH)ONO+H_2$$

நைட்டிரஸ் அமிலத்தினின்று நீர் நீக்கப்பெற்ருல் இது உண்டாகும். இதன் அமைப்பைக் கீழ்க்கண்டபடி எழுதலாம்.



நைட்ரஜன் டைஆக்ஸைடு, NO_2 (Nitrogen dioxide): நைட்டிரிக் ஆக்ஸைடையும் ஆக்சிஜனையும் சேர்க்கும்போது இது கிடைக்கிறது. லெட் நைட்டிரேட்டைச் சூடுபடுத்தும்போதும் இது உண்டாகிறது.

$$2Pb(NO_3)_2 \rightarrow 2PbO+4NO_2+O_2$$

இந்த வாயுவை உறைகலவையால் குளிரவைத்தால் ஆரஞ்சு நிற நீர்மம் உண்டாகிறது; இதை இன்னும் குளிர்வித்தால் (−10°) இது நிறமற்ற (N_2O_4) திண்மமாக மாறுகிறது. நைட்டிரஜன் டைஆக்ஸைடு ஒரு பழுப்பு நிற வாயு. இது −10° வெப்பநிலையில் நிறமற்ற படிகங்களாகிறது. வெப்பநிலை மாறும்போது இதன் வாய்பாடும் மாறுகிறது.

$$2NO_2 \rightleftharpoons N_2O_4$$

நைட்டிரஜன் டைஆக்ஸைடு ஓர் ஆக்சிஜனேற்றியாகும். காப்பர், இரும்பு போன்ற உலோகங்களுடன் இதைச் சூடுபடுத்திஞல் அவைகள் ஆக்சைடுகளாக ஏற்றமடைகின்றன. ஹைடிரஜன் சல்பைடைச் சல்பராக இது ஏற்றமடையச் செய்கிறது.

$$NO_2+H_2S \rightarrow NO+H_2O+S$$

நைட்டிரஜன் டைஆக்ஸைடு, கார்பன் மாஞக்சைடைக் கார்பன் டைஆக்சைடாக ஏற்றமடையச் செய்கிறது.

$$NO_2+CO \rightarrow NO+CO_2$$

நைட்டிரஜன் டைஆக்ஸைடு குளிர்ந்த நீருடன் நைட்டிரிக் அமிலத்தையும் நைட்டிரஸ் அமிலத்தையும் ஒருங்கே கொடுக்கிறது.

$$2NO_2+H_2O \rightarrow HNO_3+HNO_2$$

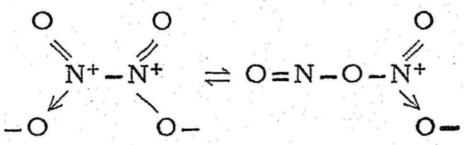
சிறிது சூடான நீரில் இதைக் கரைத்தால் கீழ்க்கண்ட வினை நிகழ்கிறது :

$$2NO_2+H_2O \rightarrow HNO_3+HNO_2$$

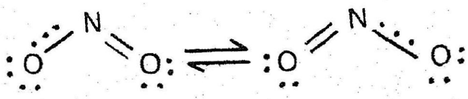
பொட்டாசியம் ஹைடிராக்சைடில் இது கரைந்து நைட்டிரேட்டு, மற்றும் நைட்டிரைட்டு உப்புகளைக் கொடுக்கிறது.

$$2KOH+2NO_2 \rightarrow KNO_3+KNO_2+H_2O$$

உறிஞ்சும் நிறநிரல் (absorption spectrum), எலெக்ட்ரான் கோணல் ஆய்வுகளின் விளைவுகள் இதை ஒரு கோணலான மூலக் கூறுகக் காட்டுகின்றன. இதனுடைய உடனிசைவு அமைப்புகள் கீழே தரப்பட்டுள்ளன :



இதில் $O—N—O$ பிணைப்புக் கோணம் 132° ; $N—O$ இடைவெளித் தூரம் 1·20 A. NO_2 மூலக்கூறில் மூன்று எலெக்ட்ரான் பிணைப்புக் காணப்படுகின்றது.



நைட்டிரஜன் பென்டாக்சைடு, N_2O_5 (Nitrogen Pentoxide) : நீரற்ற நைட்டிரிக் அமிலத்துடன் பாஸ்பரஸ் பென்டாக்சைடைச் சேர்த்தால் இது கிடைக்கிறது.

$$2HNO_3+P_2O_5 \rightarrow N_2O_5+2HPO_3$$

திண்ம சில்வர் நைட்டிரேட்டுடன் குளோரினைச் சேர்ப்பதன் மூலமும் இதை அடையலாம்.

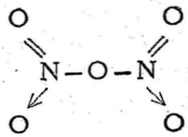
$$2Cl_2+4AgNO_3 \rightarrow 4AgCl+2N_2O_5+O_2$$

இது நிறமற்ற, பிரகாசமான, ஒளிபுகும் படிகங்களாகக் கிடைக்கிறது. இதனுடைய உருகுநிலை −30° ; 50° வெப்பநிலையில் இது சிதைவடைகிறது.

$$2N_2O_5 \rightarrow 2N_2O_4+O_2$$

இது நீருடன் விணைப்பட்டு நைட்டிரிக் அமிலத்தைக் கொடுக்கிறது. இது சிறந்த ஆக்சிஜனேற்றியாகும். சூடுபடுத்தப்பட்ட பாஸ்பரஸ், சோடியம், பொட்டாசியம் முதலியன இதில் எரிகின்றன.

படிக நைட்டிரஜன் பென்டாக்சைடின் X-கதிர் ஆய்வுகள் பின்வரும் அமைப்பைக் காட்டுகின்றன : (NO_2) (NO_3) ; ஆனால், வாயு நிலையில் கீழ்க்கண்ட அமைப்பைப் பெற்றுள்ளது :



நைட்டிரஜன் டிரை ஆக்சைடு, NO_3 (Nitrogen Trioxide) : நைட்டிரஜன் பென்டாக்சைடுடன் மிகையாக ஓஸோனைச் சேர்த்தால் இது கிடைக்கிறது. இது நிறமற்ற திண்மம்; $-140°$-க்குக் கீழ்தான் நிலையாய் இருக்கும்.

நைட்டிரஜனுடைய ஆக்சி அமிலங்கள் (Oxyacids of Nitrogen) : நைட்டிரஜனுடைய முக்கியமான ஆக்சி அமிலங்கள் பின் வருமாறு : (a) ஹைபோநைட்ரஸ் அமிலம், $H_2N_2O_2$; (b) நைட்ரஸ் அமிலம், HNO_2 ; (c) நைட்ரிக் அமிலம், HNO_3.

ஹைபோநைட்ரஸ் அமிலம், $H_2N_2O_2$ (Hyponitrous Acid) : (1) பொட்டாசியம் நைட்ரேட்டு அல்லது நைட்ரைட்டுக் கரைசலை சோடியம் இரசக் கலவையுடன் ஒடுக்கவேண்டும்.

$$2KNO_3 + 8H \rightarrow K_2N_2O_2 + 4H_2O$$

ஒடுக்கம் நடந்தவுடன், கரைசலை நடுநிலையடையச் செய்து சில்வர் நைட்டிரேட்டைச் சேர்க்கவேண்டும். அப்போது சில்வர் ஹைபோ நைட்டிரைட்டு உண்டாகிறது. இதனுடன் நீர்த்த ஹைடிரோகுளோரிக் சேர்த்துப் பின்னர் வடிகட்டவேண்டும். வடிநீர் ஹைபோநைட்ரஸ் அமிலத்தின் (hyponitrous acid) கரைசலாகும்.

(2) பொட்டாசியம் நைட்டிரைட்டை மின்பகுப்புச் செய்தால், எதிர் மின்வாயில் உண்டாகும் ஹைடிரஜன், பொட்டாசியம் நைட்டிரைட்டை ஒடுக்கி, பொட்டாசியம் ஹைபோநைட்டிரைட்டைக் கொடுக்கிறது.

$$2KNO_2 + 4H \rightarrow K_2N_2O_2 + 2H_2O$$

(3) சோடியம் ஹைடிராக்சில் அமைன் சல்பொனேட்டைக் (Sodium hydroxyl amine sulphonate) கார நீரால் பகுப்புச் செய்தால் இவ்வமிலத்தை அடையலாம்.

$$2(SO_3Na)NHOH + 4KOH \rightarrow K_2N_2O_2 + 2KNaSO_3 + 4H_2O$$

இது வெண்மையான, படிக வடிவிலுள்ள, நிலையற்ற, வெடிக்கும் தன்மையுள்ள பொருள். இதன் கரைசல், அறை வெப்பநிலையில் சிதைவடைகிறது.

$$H_2N_2O_2 \rightarrow N_2O + H_2O$$

இதன் உப்புக் கரைசலைக் கொதிக்கவைத்தால் சிதைகிறது.

$$Na_2N_2O_2 + H_2O \rightarrow N_2O + 2NaOH$$

இது அமில, மற்றும் சாதாரண உப்புகளைக் கொடுக்கிறது.

உதாரணம் : $Ba(HN_2O_2)_2$, BaN_2O_2

இது ஓர் ஒடுக்கி ; காரப் பொட்டாசியம் பெர்மாங்கனேட்டுக் கரைசலை ஒடுக்குகிறது.

மூலக்கூறு எடை ஆய்வு, இதன் மூலக்கூறு வாய்பாடு $H_2N_2O_2$ ஆக இருக்கவேண்டும் எனக் காட்டுகிறது.

இது அமில, சாதாரண உப்புகளைத் தருவதால் இதில் இரண்டு ஹைடிராக்சைடு உறுப்புகள் இருக்கவேண்டும் : $N_2(OH)_2$.

இதற்குக் கீழ்க்கண்ட இரண்டு அமைப்புகள் உள்ளன :

```
N–OH              N–OH
||        —        ||
N–OH          HO–N
சின் (cis)        டிரான்ஸ் (trans)
```

சின் ஐசோமர் நைட்டிரமைடு NH_2NO_2 என்ற சேர்மமெனக் கருதப்படுகிறது. இதனுடைய நீர்க்கரைசல் அமிலத்தன்மை உள்ளதாயும், இதன் உப்புகள் சிதைந்து N_2O நைட்டிரஸ் ஆக்சைடைக் கொடுக்கக்கூடியதாயும் உள்ளன.

```
NOH
 ||     →N₂O+H₂O
NOH
```

ஆன்டி ஐசோமர் ஹைபோநைட்டிரஸ் அமிலமாக இருக்கவேண்டும். இதனுடைய எஸ்டர்களின் பூஜ்ய இருமுனைத் திருப்புதிறன் இதை உறுதிப்படுத்துகிறது.

நைட்டிரஸ் அமிலம், HNO_2 (Nitrous Acid)

நைட்டிரஜன் டிரை ஆக்சைடை 0° வெப்பநிலையில் நீரில் கரைத்தால் நீல நிறத்தில் ஒரு நீர்மம் கிடைக்கிறது ; இதில் பெரும்பாலும் நைட்டிரஸ் அமிலந்தான் இருக்கிறது.

$$N_2O_3 + H_2O \xrightarrow{0^\circ} 2HNO_2$$

பேரியம் நைட்டிரைட்டுக் கரைசலுடன் தேவையான அளவு ஐஸ் போன்று குளிர்ந்த நீர்த்த கந்தக அமிலத்தைச் சேர்த்தால் இது உண்டாகிறது.

$$Ba(NO_2)_2 + H_2SO_4 \rightarrow 2HNO_2 + BaSO_4 \downarrow$$

நைட்டிரஸ் அமிலம் நிலையானதன்று; மிகக் குறைந்த வெப்ப நிலையிலேயே சிதைந்துவிடுகிறது.

$$3HNO_2 \rightleftharpoons HNO_3 + 2NO + H_2O$$

இதை அதிகமாகச் சூடுபடுத்தினால் மீண்டும் பின்வருமாறு சிதைவடைகிறது:

$$2HNO_2 \rightleftharpoons NO + NO_2 + H_2O$$

இது அமினோ (amino) உறுப்புகள் உள்ள சேர்மங்களுடனும் அம்மோனியாவுடனும் எளிதில் வினைபுரிகிறது.

$$2NH_3 + 2HNO_2 \rightarrow NH_4NO_2 + N_2 + 2H_2O$$

$$CO(NH_2)_2 + 2HNO_2 \rightarrow CO_2 + 2N_2 + 3H_2O$$

அரோமேட்டிக் அமைன்களுடன் நைட்டிரஸ் அமிலம் சேர்ந்து குறைந்த வெப்ப நிலையில் டைஅஜோ (diazo) சேர்மங்களைத் தருகிறது:

$$C_6H_5NH_2 \,.\, HCl + HNO_2 \rightarrow C_6H_5N_2Cl + 2H_2O$$

அனிலீன் ஹைடிரோ குளோரைடு — பென்ஜீன் டையேசோனியம் குளோரைடு

நைட்டிரஸ் அமிலம் ஆக்சிஜனேற்றம் செய்யும் தன்மை வாய்ந்தது. நீர்த்த கந்தக அமிலத்துடன் இது அயோடைடை அயோடினாக மாற்றுகிறது.

$$2KI + 2KNO_2 + 2H_2SO_4 \rightarrow 2K_2SO_4 + 2NO \uparrow + 2H_2O + I_2$$

ஸ்டேன்னஸ் குளோரைடை, ஸ்டேன்னிக் குளோரைடாக மாற்றுகிறது.

$$SnCl_2 + 2HCl + 2HNO_2 \rightarrow SnCl_4 + 2H_2O + 2NO$$

ஹைடிரஜன் சல்ஃபைடை சல்ஃபராக ஏற்றமடையச் செய்கிறது.

$$H_2S + 2HNO_2 \rightarrow 2NO + 2H_2O + S$$

சல்ஃபர் டைஆக்சைடு கரைசல் சல்ஃபூரிக் அமிலமாக மாற்றமடைகிறது.

$$2HNO_2 + SO_2 \rightarrow H_2SO_4 + 2NO$$

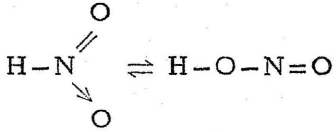
இந்த நைட்டிரஸ் அமிலம் குறைக்கும் குணத்தையும் பெற்றுள்ளது. புரோமின் நீர், ஹைடிரஜன் புரோமைடாகக் குறைக்கப்படுகிறது.

$$HNO_2 + Br_2 + H_2O \rightarrow 2HBr + HNO_3$$

ஹைடிரஜன் பெராக்சைடும் இதனால் ஒடுக்கமடைகிறது.

$$HNO_2 + H_2O_2 \rightarrow HNO_3 + H_2O$$

இது இயங்கு சமநிலை அமைப்புகளைப் பெற்றுள்ளது.

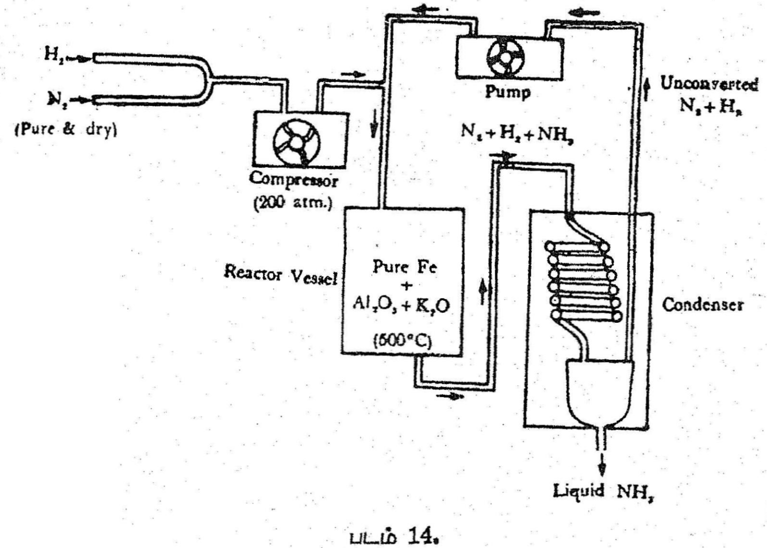


நைட்டிரிக் அமிலம், HNO_3 (Nitric Acid)

சோதனைச்சாலையில் இந்த அமிலத்தைத் தயாரிக்க பொட்டாசியம் நைட்டிரேட்டையும் அடர் கந்தக அமிலத்தையும் வாலைகளில் காய்ச்சி வடிக்கவேண்டும்.

$$KNO_3 + H_2SO_4 \rightarrow KHSO_4 + HNO_3$$

வாணிப முறை : நைட்டிரேட்டுகளிலிருந்து நைட்டிரிக் அமிலத்தைத் தயாரிக்கும் முறை. ஓர் இரும்பு வாலையில் நைட்டர் அல்லது

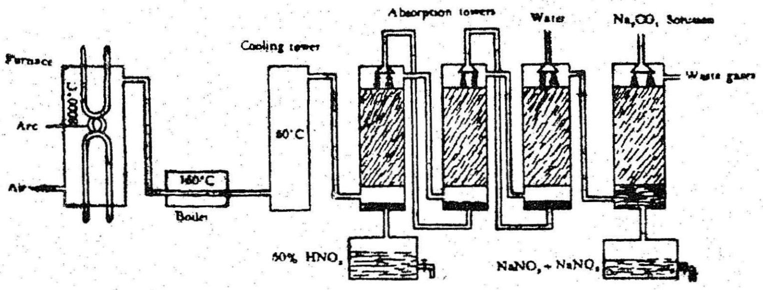


படம் 14.

சில்லி சால்ட் பீட்டர் உப்பை அடர் கந்தக அமிலத்துடன் 200° வெப்ப நிலைக்குச் சூடு செய்யவேண்டும். நைட்டிரிக் அமிலத்தின் வாயு சிலிக்கா குழாய்களின் மூலம் செலுத்தப்படும். இது தலைகீழான 'U' வடிவக் குழாய்களின் மூலம் செலுத்தப்பட்டுக் குளிர்விக்கப்படுகிறது. குளிர் விக்கப்பட்டுக் கிடைக்கும் திரவமான அமிலம் சாய்வான குழாயின் மூலம் ஒரு கொள்கலத்தை அடைகிறது. மற்ருெரு கோபுரத்தில் நைட்டிரிக் அமிலத்தின் புகை, நீரில் கரைக்கப்பட்டு நீர்த்த நைட்டிரிக் அமிலம் உண்டாகிறது.

வாலையில் பொட்டாசியம் பைசல்ஃபேட்டு உருகிய நிலையில் இருக்கும். இம்முறையில் கிடைக்கும் நைட்டிரிக் அமிலம் மஞ்சள் நிறத்தில் இருக்கும்; ஏனென்ருல், இதில் நைட்டிரஜன் டைஆக்சைடு கரைந்திருக்கிறது. இதை வெற்றிடத்தில் காய்ச்சி வடித்தால் சுத்த மான நைட்டிரிக் அமிலம் கிடைக்கும்.

மின்வில் முறை அல்லது பிர்க்லண்ட்-அய்டு முறை (The Electric Arc Process or The Birkeland-Eyde Process):



படம் 15.

காற்றிலுள்ள நைட்டிரஜனும் ஆக்சிஜனும் மின்வில் உண்டாக்கும் போது இணைந்து நைட்டிரிக் ஆக்சைடு உண்டாகிறது.

$$N_2 + O_2 \underset{\text{மின்வில்}}{\overset{3500^\circ}{\rightleftharpoons}} 2NO$$

இதைத் திடீரென்று 500°-க்குக் குளிரச்செய்தால் (shock cooling), எஞ்சியுள்ள ஆக்சிஜனுடன் நைட்டிரிக் ஆக்சைடு சேர்ந்து நைட்டிரஜன்-டை-ஆக்சைடு உண்டாகிறது. இவ்வினையில் சுமார் 2% நைட்டிரஜன்-டை-ஆக்சைடு உண்டாகியிருக்கிறது. இப்போது படிகக்

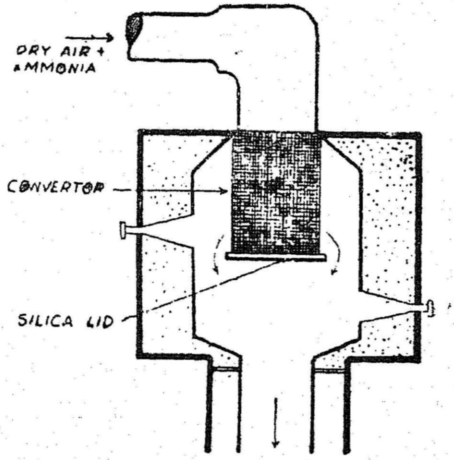
கல் (quartz) நிரப்பப்பட்ட ஒரு கோபுரத்தின் மூலம் இறங்கும் நீரில் இவ்வாயு கரைக்கப்படும்.

$$2NO_2+H_2O \rightarrow HNO_3+HNO_2$$
$$3HNO_2 \rightarrow HNO_3+2NO+H_2O$$

எஞ்சியுள்ள வாயுக்கள் $Ca(OH)_2$ அல்லது $NaOH$ உள்ள உறிஞ்சு கோபுரங்களின் ஊடே இதைச் செலுத்தவேண்டும்.

$$NO_2+NO+2NaOH \rightarrow 2NaNO_2+H_2O$$
$$Ca(OH)_2+2HNO_3 \rightarrow Ca(NO_3)_2+2H_2O$$

ஆஸ்வால்டு முறை (The Ostwald Process) : அதிக அளவில் நைட்டிரிக் அமிலம் தயாரிக்கப்படுவது இந்த முறையால்தான். அம்மோனியாவையும் காற்றையும் கலந்து தயாரிக்கப்பட்ட வாயுக் கலவை அலுமினியத்தாலான ஒரு கோபுரத்தினுள் செலுத்தப்படும். இந்த வாயுக்கலவையில் 12% அம்மோனியா இருக்க வேண்டும். இதன் வெப்பநிலை 600°—900° ஆக இருக்க வேண்டும். அலுமினியப் பெட்டியில் பிளாட்டினம் அல்லது பிளாட்டினம், ரோடியம் ஆகிய கம்பிவலை (gauze) பொருத்தப் பட்டிருக்கும். வாயுக் கலவையை வெகு வேகமாக இதன் மூலம் செலுத்தும் போது அம்மோனியாவும் ஆக்சிஜனும் வினைபுரிகின்றன.



படம் 16.

$$4NH_3+5O_2 \rightleftharpoons 4NO+6H_2O \quad \Delta H = 21{\cdot}5 \text{ கி. கலோரி}$$

முதலில் வேகமாற்றியான, கம்பிவலையை மின்சாரத்தால் சூடு செய்ய வேண்டும். பிறகு இவ்வினையில் உண்டாகும் வாயுக்களை அலுமினியத்தாலான குளிர்விப்பான்களின் மூலம் செலுத்தவேண்டும். அப்போது புதிதாக அனுப்பப்படும் காற்றுடன் சேர்ந்து நைட்ரஜன்-டை-ஆக்சைடு உண்டாகிறது :

$$2NO+O_2 \rightarrow 2NO_2$$

இந்த வாயுக்கள் துருவேறு எஃகு கோபுரங்களினுள் செலுத்தப் படுகிறது. இங்கு நீரில் வாயுக்கள் கரைந்து நைட்டிரிக் அமிலம்

உண்டாகிறது. முரணோட்ட (counter current) முறையில் இவ்வினை நடைபெறுகிறது.

பண்புகள் : தூய்மையான நைட்ரிக் அமிலம் நிறமற்றது. இதனுடைய ஒப்பு அடர்த்தி 1·522; கொதிநிலை 86°C; உறைநிலை −41°. தூய்மையான அமிலம், அறை வெப்பநிலையில் சிறிது சிதைந்து விடுகிறது.

$$2HNO_3 \rightleftharpoons N_2O_5 + H_2O$$

அடர் நைட்ரிக் அமிலம் சிவந்த பழுப்பு நிறத்தை உடையதாயிருக்கிறது; இதற்குக் காரணம் இதில் கரைந்துள்ள நைட்ரஜன்-டை-ஆக்சைடு. இதை வெளிச்சம் படும்படி வைத்தால், நைட்ரிக் அமிலம் சிதைவடைந்து நைட்ரஜன் டை-ஆக்சைடு, ஆக்சிஜன் ஆகியவை உண்டாகின்றன.

$$4HNO_3 \rightleftharpoons 4NO_2 + O_2 + 2H_2O$$

நைட்ரிக் அமிலம் நீரில் நன்றுகக் கரைகிறது; கொதிநிலை மாறுக் கலவையை (azeotropic mixture or constant boiling mixture) நீருடன் உண்டாக்குகிறது. இக்கொதி கலவை 68% நைட்ரிக் அமிலத்தைக் கொண்டுள்ளது. இதன் கொதிநிலை 120·5°. இது மிகவும் வீரியமான அமிலமாகும். 0·1 நார்மல் நைட்ரிக் அமிலம் 90% அயனிகளாகிறது.

நைட்ரிக் அமிலம் உலோகங்களுடன் வினைபுரிதல் : நீர்த்த, மற்றும் அடர் நைட்ரிக் அமிலம் எல்லா உலோகங்களுடனும் வினைபுரிகிறது; ஆனல், கோல்டு, பிளாட்டினம் போன்ற உலோகங்கள் இதனல் பாதிக்கப்படுவதில்லை. இவ்வமிலம் மிக வீரியமுள்ள ஏற்றியாதலால் ஹைடிரஜன் பொதுவாக இந்த வினைகளில் வெளியேற்றப்படுவதில்லை. இரும்பு, குரோமியம் போன்ற உலோகங்களை அடர் நைட்ரிக் அமிலத்துடன் சேர்த்தால், அவை மந்த நிலையை (passivity) அடைகின்றன. உலோகங்களுடன் வினைபுரியும்போது உலோகத்தின் தன்மை, வெப்பநிலை, அமிலத்தின் செறிவு ஆகியவற்றிற்கு ஏற்ப வினை நடக்கிறது; பலவிதச் சேர்மங்கள் விளைகின்றன. இந்த வினைகளின் போது நைட்ரிக் அமிலம் NO_2, NO, N_2O, NH_3 போன்ற சேர்மங்களாக ஒடுக்கமடைகிறது. இது ஒடுக்கமடையும் நிலைகளைக் கீழே காணலாம் :

$$\overset{+5}{HNO_3} \longrightarrow \overset{+4}{NO_2} \longrightarrow \overset{+3}{HNO_2} \longrightarrow \overset{+2}{NO} \longrightarrow \overset{+1}{N_2O} \longrightarrow \overset{0}{N_2} \longrightarrow \overset{-3}{NH_3}$$

அமிலத்தின் செறிவு குறைந்திருந்தால் அதிக அளவு ஒடுக்கத்தையும் (நைட்ரிக் ஆக்ஸைடையும்), அடர் அமிலமாக இருந்தால் குறைந்த

அளவு ஒடுக்கமடைந்து நைட்டிரஜன் டை-ஆக்சைடையும் கொடுக்கிறது. நீர்த்த நைட்டிரிக் அமிலம் பொதுவாக நைட்டிரிக் ஆக்சைடையும், மிகவும் நீர்த்த அமிலமாக இருந்தால் சில குறித்த உலோகங்களுடன் (Mg, Mn) ஹைட்ரஜனையும் கொடுக்கிறது. சிங்க் நீர்த்த அமிலத்துடன் வினைப்பட்டு அம்மோனியாவைக் கொடுக்கிறது. அம்மோனியா எஞ்சியுள்ள நைட்டிரிக் அமிலத்துடன் சேர்ந்து அம்மோனியம் நைட்டிரேட்டு உண்டாகிறது. இந்த முறையில் ஒடுக்க வினைகள் நடைபெற நைட்டிரிக் அமிலம் வெளிவிடும் பிறவிநிலை ஹைடிரஜனே காரணம் எனக் கருதப்படுகிறது. அவ்வினைகளைக் கீழே காணலாம் :

$$\text{உலோகம்} + HNO_3 \longrightarrow \text{உலோக நைட்டிரேட்டு} + H$$
$$2HNO_3 + 2H \longrightarrow 2NO_2 + 2H_2O$$
$$2HNO_3 + 6H \longrightarrow 2NO + 4H_2O$$
$$2HNO_3 + 8H \longrightarrow N_2O + 5H_2O$$
$$2HNO_3 + 10H \longrightarrow N_2 + 6H_2O$$
$$2HNO_3 + 16H \longrightarrow 2NH_3 + 6H_2O$$

ஹைடிரஜன் வெளிப்படும் வினைகள்

மிகவும் நீர்த்த நைட்டிரிக் அமிலத்துடன் மக்னீசியம், மாங்கனீஸ் ஆகிய உலோகங்களைச் சேர்த்தால் ஹைடிரஜன் வெளிவிடப்படுகிறது.

$$Mg + 2HNO_3 \longrightarrow Mg(NO_3)_2 + H_2$$

சில வினைகளில் உலோகம் நீர்த்த நைட்டிரிக் அமிலத்துடன் வினை புரியும்போது உலோக நைட்டிரேட்டும் நைட்டிரிக் ஆக்சைடும் உண்டாகின்றன.

வெள்ளி உலோகம் நீர்த்த நைட்டிரிக் அமிலத்துடன் வினைபுரிகிறது.

$$3Ag + 3HNO_3 \longrightarrow 3AgNO_3 + 3H$$
$$HNO_3 + 3H \longrightarrow NO + 2H_2O$$
$$\overline{3Ag + 4HNO_3 \longrightarrow 3AgNO_3 + NO\uparrow + 2H_2O}$$

இவ்வுலோகம் அடர் நைட்டிரிக் அமிலத்துடனும் வினைபுரிகிறது.

$$Ag + HNO_3 \longrightarrow AgNO_3 + H$$
$$H + HNO_3 \longrightarrow H_2O + NO_2$$
$$\overline{Ag + 2HNO_3 \longrightarrow AgNO_3 + H_2O + NO_2\uparrow}$$

தாமிரம் (காப்பர்) நீர்த்த நைட்டிரிக் அமிலத்துடனும் அடர் நைட்டிரிக் அமிலத்துடனும் வினைபுரிகிறது.

(i) $3Cu+6HNO_3 \longrightarrow 3Cu(NO_3)_2+6H$
(நீர்த்த)

$6H+2HNO_3 \longrightarrow 4H_2O+2NO$

$3Cu+8HNO_3 \longrightarrow 3Cu(NO_3)_2+2NO\uparrow +4H_2O$

(ii) $Cu+2HNO_3 \longrightarrow Cu(NO_3)_2+2H$
(அடர்)

$2H+2HNO_3 \longrightarrow 2NO_2+2H_2O$

$Cu+4HNO_3 \longrightarrow Cu(NO_3)_2+2H_2O+2NO_2\uparrow$

பாதரஸம் நீர்த்த நைட்டிரிக் அமிலத்தோடு வினைபுரியும்போது மெர்க்குரஸ் நைட்டிரேட்டையும், அடர் நைட்டிரிக் அமிலத்துடன் மெர்க்குரிக் நைட்டிரேட்டையும் கொடுக்கிறது.

(நீர்த்த)
(i) $6Hg+6HNO_3 \longrightarrow 3Hg_2(NO_3)_2+6H$

$6H+2HNO_3 \longrightarrow 4H_2O+2NO\uparrow$

$6Hg+8HNO_3 \longrightarrow 3Hg_2(NO_3)_2+4H_2O+2N$

(ii) $Hg+4HNO_3 \longrightarrow Hg(NO_3)_2+2H_2O+2NO_2\uparrow$

சூடான, நீர்த்த நைட்ரிக் அமிலம் இரும்புடன் வினைபுரிகிறது. எனினும், அடர் அமிலத்தில் இரும்பு வினைப்படாது மந்த நிலையை அடைகிறது.

$$Fe+4HNO_3 \rightarrow Fe\,(NO_3)_3+2H_2O+NO$$

அம்மோனியம் நைட்டிரேட்டு உண்டாகும் வினைகள்

சிங்க் குளிர்ந்த, நீர்த்த நைட்டிரிக் அமிலத்துடன் வினைபுரிகிறது.

$$4Zn+10HNO_3 \rightarrow 4Zn\,(NO_3)_2+NH_4\,NO_3+3H_2O$$

சூடான, நீர்த்த நைட்டிரிக் அமிலத்துடனும் வினைபுரிகிறது. டின்னும் இதே முறையில் நைட்டிரிக் அமிலத்துடன் வினைபுரிகிறது. நீர்த்த நைட்டிரிக் அமிலம் டின்னுடன் ஸ்டான்னஸ், மற்றும் அம்மோனியம் நைட்டிரேட்டு உப்புகளைத் தருகிறது.

$4Sn+\ 8HNO_3 \rightarrow 4Sn\,(NO_3)_2+8H$

$HNO_3+8H \rightarrow NH_3+3H_2O$

$NH_3+HNO_3 \rightarrow NH_4\,NO_3$

$4Sn+10HNO_3 \rightarrow 4Sn\,(NO_3)_2+3H_2O+NH_4NO_3$

இரும்பும் நீர்த்த நைட்டிரிக் அமிலத்துடன் இம்முறையில் வினைப் படுகிறது.

$$4Fe+10HNO_3 \longrightarrow 4Fe(NO_3)_2+NH_4NO_3+3H_2O$$

அடர் நைட்டிரிக் அமிலம் டின்னுடன் வினைபுரிந்து மெட்டா ஸ்டேன்னிக் அமிலம் (நீர்கொண்ட ஸ்டேன்னிக் ஆக்சைடு) உண்டாகிறது.

$$Sn+4HNO_3 \longrightarrow H_2O\ SnO_2+H_2O+4NO_2$$

இரும்பு, கோபால்ட்டு, நிக்கல், குரோமியம், அலுமினியம் போன்ற உலோகங்கள் அடர் நைட்டிரிக் அமிலத்துடன் வினைபுரிவதில்லை; மந்த நிலையை அடைகின்றன. இதைச் செயலறுநிலை (passivity) என்கிறோம். உயர் உலோகங்களான பிளாட்டினம், கோல்டு, இரிடியம், ரோடியம் போன்றவைகள் நைட்டிரிக் அமிலத்துடன் எந்தவிதமான மாற்றமும் அடைவதில்லை.

நைட்டிரிக் அமிலம் ஒரு சிறந்த ஆக்சிஜனேற்றியாக வினைபுரிகிறது. இது கீழ்க்கண்ட முறைகளில் ஆக்சிஜனேற்றத்தின்போது மாற்றமடைகிறது:

$$2HNO_3 \longrightarrow H_2O+2NO+3[O]$$
$$2HNO_3 \longrightarrow H_2O+2NO_2+[O]$$

இது ஃபெரஸ் உப்புகளை, ஃபெரிக் உப்புகளாக ஏற்றமடையச் செய்கிறது:

$$2Fe^{++}+O+2H^+ \rightarrow 2Fe^{+++}+H_2O$$
$$2HNO_3 \rightarrow H_2O+2NO+3[O]$$
$$[2Fe\ SO_4+H_2SO_4+[O] \rightarrow Fe_2(SO_4)_3+H_2O] \times 3$$
$$6FeSO_4+3H_2SO_4+2HNO_3 \rightarrow 3Fe_2(SO_4)_3+2NO+4H_2O$$

பாஸ்பரஸ், சல்ஃபர், அயோடின் போன்ற அலோகங்கள், நைட்டிரிக் அமிலத்தால் ஏற்றமடைகின்றன:

$$P_4+10HNO_3+H_2O \rightarrow 4H_3PO_4+5NO+5NO_2$$
$$S+2HNO_3 \rightarrow H_2SO_4+2NO$$
$$3I_2+10HNO_3 \rightarrow 6HIO_3+10NO+2H_2O$$

நைட்டிரேஷன் (Nitration): அரோமேட்டிக் சேர்மங்களுடன் நைட்டிரிக் அமிலம், அடர் கந்தக அமிலம் சேர்ந்த கலவையைச் சேர்த்தால் நைட்டிரோ சேர்மங்கள் உண்டாகின்றன:

$$C_6H_6+HNO_3 \rightarrow C_6H_5\ NO_2+H_2O$$

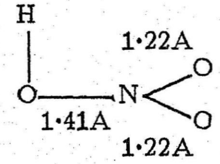
இராஜத் திராவகம் (Aqua Regia): ஒரு பங்கு அடர் நைட்டிரிக் அமிலத்துடன் மூன்று பங்கு அடர் ஹைடிரோகுளோரிக் அமிலத்தைச்

சேர்த்தால் இராஜத் திராவகம் (aqua regia) கிடைக்கிறது. இது ஒரு சிறந்த கரைப்பானாகும்; ஏனென்றால், இதிலிருந்து உண்டாகும் பிறவி நிலைக் குளோரின் *Pt*, *Au* போன்ற உலோகங்களின் கரையத்தக்க குளோரோ அமிலங்களையும் குளோரைடுகளையும் கொடுக்கிறது.

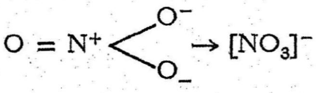
$$HNO_3+3HCl\rightarrow 2H_2O+NOCl+2\,[Cl]$$

உயர் உலோகங்களான பிளாட்டினம், கோல்டு போன்றவைகள் இதில் கரைகின்றன; H_2PtCl_6, $HAuCl_4$ போன்ற இவற்றின் குளோரோ அமிலங்கள் இவ்வினையின்போது கிடைக்கின்றன; இவற்றைச் சூடேற்றி $Pt\,Cl_4$, $AuCl_3$ போன்ற குளோரைடுகள் பெறப்படுகின்றன.

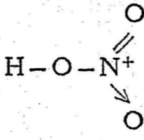
அமைப்பு: நிறநிரல், எலெக்ட்ரான் கோணல் ஆகியவைகளின் ஆய்வுகள் கீழ்க்கண்ட அமைப்பை உறுதிப்படுத்துகின்றன:



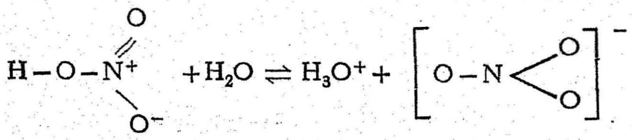
நைட்டிரேட்டு அயனியைக் கீழ்க்கண்டவாறு குறிக்கலாம்:



திரவநிலையிலும் ஆவிநிலையிலும் நைட்டிரிக் அமிலத்தின் அமைப்பு:



நீர்க்கரைசலில் நைட்டிரிக் அமிலம் கீழ்க்கண்ட முறையில் அயனிகளாகப் பிரிகிறது:



அடர் சல்ஃபூரிக் அமிலத்துடன் நைட்டிரோனியம் அயனியைக் கொடுக்கிறது.

$$HNO_3 \underset{}{\overset{\text{அடர் } H_2SO_4}{\rightleftharpoons}} OH^- + (NO_2)^+$$

பலநிலைகளில் நைட்டிரிக் அமிலம் அடையும் மாற்றங்களை :

$$\underset{\text{அடர் அமிலக் கரைசலில்}}{OH^- + NO_2^+} \rightleftharpoons \underset{\text{ஆவி, திரவம்}}{H-O-N(=O)\rightarrow O} \rightleftharpoons \underset{\text{நீர்க்கரைசலில்}}{H_3^+O + NO_3^-}$$

பெர் நைட்டிரிக் அமிலம், HNO_4 (Pernitric Acid) : நைட்டிரஜன் பென்டாக்சைடை நீரற்ற ஹைடிரஜன் பெராக்சைடுடன் வினை புரியச் செய்தால் இது கிடைக்கிறது.

$$H_2O_2 + N_2O_5 \rightarrow HNO_3 + HNO_4$$

இது நிலையற்றது ; வெடிக்கும் தன்மையுள்ளது. பொட்டாசியம் புரோமைடு கரைசலிலிருந்து புரோமினை வெளியேற்றுகிறது. அனிலினை, நைட்டிரோபென்சீனாக மாற்றுகிறது.

ஹைபோநைட்டிரிக் அமிலம், $H_2N_2O_3$ (Hyponitric Acid) : ஹைடிராக்சில் அமைனுடன் சோடியம் ஹைடிராக்சைடையும், மெத்தில் நைட்டிரேட்டையும், மெத்தில் ஆல்கஹாலையும் சேர்த்தால் இந்த அமிலத்தினுடைய சோடிய உப்புக் கிடைக்கிறது.

நைட்டிரஜன் ஹாலைடுகள் (Nitrogen Halides)

நைட்டிரஜன் ஃபுளுரைடு, NF_3 : அம்மோனியா வாயுவையும் ஃபுளுரினையும் சேர்த்தால் இது உண்டாகிறது. NH_4HF_2-ஐ மின் பகுப்பிற்கு உட்படுத்துவதன் மூலமும் இதைப் பெறலாம். இது நிற மற்ற நச்சுத்தன்மையுள்ள வாயு. இது காரங்களிலும் நீரிலும் கரைவதில்லை ; வெடிக்கும் தன்மையற்றது. ஆகையால், இது மற்ற நைட்டிரஜன் ஹாலைடுகளிலிருந்து வேறுபட்டிருக்கிறது.

நைட்டிரஜன் டிரைகுளோரைடு, NCl_3 (Nitrogen Trichloride) : அம்மோனியம் உப்புடன் குளோரின் அல்லது ஹைபோ குளோரஸ் அமிலத்தை 30°—40° வெப்பநிலையில் சேர்த்தால் இது உண்டாகிறது.

$$NH_4Cl + 3HOCl \rightarrow NCl_3 + 3H_2O + HCl$$

$$NH_4Cl + 3Cl_2 \rightarrow NCl_3 + 4HCl$$

நைட்டிரஜன் டிரைகுளோரைடு எளிதில் ஆவியாகக்கூடியது. இது நெடியுடையது ; கண்ணைப் பாதிக்கக்கூடியது. இது மிகவும்

ஆபத்து விளைவிக்கும் வெடிக்கும் தன்மையுள்ளது. இது குளிர்ந்த நீரில் கரையாது; ஆனால், மெதுவாகச் சிதைந்து அம்மோனியாவையும் ஹைபோகுளோரஸ் அமிலத்தையும் கொடுக்கிறது.

$$NCl_3+3H_2O \longrightarrow NH_3+3HOCl$$

இது பென்ஜீன், ஈத்தர், குளோரோஃபாம் ஆகியவைகளில் நன்கு கரைகிறது. இது மஞ்சள் நிற எண்ணெய் போன்ற திரவம். அம்மோனியாவைக் குளோரினேற்றம் செய்யும்போது NCl_3, NH_2Cl, மற்றும் $NHCl_2$ உண்டாகின்றன.

நைட்டிரஜன் புரோமைடு, NBr_3 (Nitrogen Bromide): நைட்டிரஜன் டிரைகுளோரைடை நீருடன் கலந்து பொட்டாசியம் புரோமைடை இதனுடன் சேர்த்தால் NBr_3 உண்டாகிறது.

$$NCl_3+3KBr \rightarrow NBr_3+3KCl$$

இது வெடிக்கும் தன்மையுள்ளது; நெடியுடையது; ஆழ்ந்த நிறமுள்ளது.

நைட்டிரஜன் டிரை அயோடைடு-அம்மோனியாக் கூட்டுச் சேர்மம், $NI_3 . NH_3$: அயோடின் கரைசலை அம்மோனியாவுடன் சேர்த்தால், கருமையான ஒரு வீழ்படிவு உண்டாகிறது. இதை உலர்த்தினால் ஈரமற்ற சேர்மம் கிடைக்கிறது. இது சிறிது சூடான நீரால் சிதைவடைகிறது.

(i) $NH_4OH+I_2 \rightarrow NH_4I+HIO$

$NH_3+HIO \rightarrow NH_4IO$

$3NH_4IO \rightarrow NI_3 . NH_3+NH_4OH+2H_2O$

இது ஆழ்ந்த சிவப்பு நிறமுள்ளது, நீரில் கரையாதது. சிறிது அதிர்ச்சி ஏற்பட்டாலும் வெப்பமடைந்தாலும் இது வெடிக்கிறது. இது ஓர் ஆக்சிஜனேற்றி. இது சோடியம் சல்ஃபைட்டுடன் வினைபுரிகிறது.

$$NH_3 . NI_3+3Na_2SO_3+3H_2O \rightarrow 3NO_2SO_4+2NH_4I+HI$$

இது சில்வர் நைட்டிரேட்டுடன் வினைபுரிந்து $NAgI_2$ என்ற வெடிக்கும் தன்மையுள்ள சேர்மத்தைக் கொடுக்கிறது.

நைட்டிரஜன் டிரை அயோடைடு, NI_3 **(Nitrogen Triiodide):** அம்மோனியாவை $KIBr_2$-உடன் சேர்த்தால் இது கிடைக்கிறது.

$$3KIBr_2+4NH_3 \rightarrow 3NH_4Br+3KBr+NI_3$$

இது கருமையான வீழ்படிவாகக் கிடைக்கிறது. இது வெடிக்கும் தன்மையது.

நைட்டிரோசைல் ஃபுளூரைடு, NOF (Nitrosyl Fluoride): சில்வர் ஃபுளூரைடுடன் நைட்டிரோசில் குளோரைடைச் சேர்த்தால் இவ் வாயு கிடைக்கிறது.

$$NOCl + AgF \rightarrow NOF + AgCl$$

நைட்ரோசில் குளோரைடு, $NOCl$ (Nitrosyl Chloride): அடர் நைட்டிரிக் அமிலத்தையும் அடர் ஹைடிரோ குளோரிக் அமிலத்தையும் சேர்த்து இராஜத் திராவகம் தயாரிக்கும்போது இதைச் சூடுபடுத்தினால் குளோரினும் நைட்டிரோசில் குளோரைடும் உண்டாகும்.

$$HNO_3 + 3HCl \rightarrow NOCl + Cl_2 + 2H_2O$$

பொட்டாசியம் நைட்டிரைட்டுடன் பாஸ்பரஸ் பென்டா குளோரைடைச் சேர்த்தால் இது கிடைக்கிறது.

$$KNO_2 + PCl_5 \rightarrow KCl + POCl_3 + NOCl_3$$

சூரிய வெளிச்சத்தில், விலங்குக் கரி முன்னிலையில், நைட்ரிக் ஆக்சைடும் குளோரினும் 40° – 50° வெப்பநிலையில் சேர்ந்து $NOCl$ உண்டாகிறது.

$$2NO + Cl_2 \rightarrow 2NOCl$$

நைட்டிரோசைல் குளோரைடு, அடர் கந்தக அமிலத்தில் கரைகிறது; நைட்டிரோசில் சல்ஃபூரிக் அமிலம் உண்டாகிறது.

$$H_2SO_4 + NOCl \rightarrow OHSO_2ONO + HCl$$

நைட்டிரோசில் சல்ஃபூரிக் அமிலத்தை சோடியம் குளோரைடுடன் சூடு செய்தால் மீண்டும் $NOCl$ உண்டாகிறது.

$$OHSO_2ONO + NaCl \rightarrow NOCl + OHSO_2ONa$$

இது ஆரஞ்சு நிறம் கலந்த மஞ்சள் நிற வாயு. –5·6° வெப்ப நிலையில் நீர்மமாகிறது; –64·5° வெப்பநிலையில் திடப்பொருளாகிறது. இது நீரால் சிதைவடைகிறது.

$$NOCl + H_2O \rightarrow HNO_2 + HCl$$

இது காரங்களுடனும் வினைபுரிகிறது.

$$2KOH + NOCl \rightarrow KCl + KNO_2 + H_2O$$

கோல்டு, பிளாட்டினம் போன்ற உலோகங்களுடன் இது வினை புரிவதில்லை; ஆனால், மற்ற உலோகங்களுடனும் பாதரசத்துடனும் வினைபுரிகிறது.

$$2Hg + 2NOCl \rightarrow Hg_2Cl_2 + 2NO$$

இது சில கூட்டுச் சேர்மங்களைக் கொடுக்கிறது

$ZnCl_2NOCl$; $MNCl_2 . NOCl$, $FeCl_3NOCl$

நைட்ரோசில் புரோமைடு, $NOBr$ (Nitrosyl Bromide): நைட்ரிக் ஆக்சைடையும் புரோமினையும் $-10°$ வெப்பநிலையில் சேர்த்தால் இது கிடைக்கிறது. இது கருஞ்சிவப்பு நிறத் திரவம். இதன் கொதிநிலை $-2°$. குறைந்த வெப்பநிலையில்தான் நிலையாயுள்ளது. நைட்ரோசில் புரோமைடை 20° வெப்பநிலைக்குச் சூடுபடுத்தினால் $NOBr_3$ஐக் கொடுக்கிறது.

$$3NOBr \rightarrow NOBr_3 + 2NO$$

நைட்ரஜன் சல்ஃபைடு, N_2S_4 (Nitrogen Sulphide): குளோரின், சல்ஃபர் குளோரைடு ஆகியவற்றுடன் உலர்ந்த அம்மோனியாவைச் சேர்த்தால் இது உண்டாகிறது. தயோனைல் குளோரைடுடன் உலர்ந்த அம்மோனியாவைச் சேர்க்கும்போதும் நைட்ரஜன் சல்ஃபைடு கிடைக்கிறது.

குளோரசைடு, N_3Cl (Chlorazide): சோடியம் ஹைபோ குளோரைட்டுடன் போரிக் அமிலத்தையும் சில்வர் அசைடையும் சேர்த்தால் இது நிறமற்ற, வெடிக்கத்தக்க வாயுவாகக் கிடைக்கிறது.

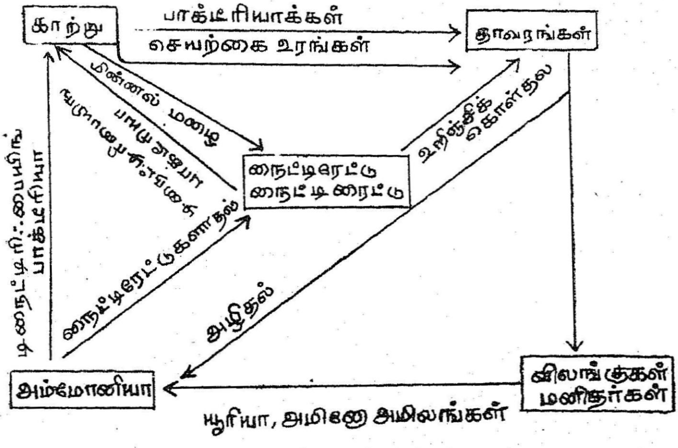
அயோடசைடு, N_3I (Iodazide): சில்வர் அசைடுடன் அயோடினைச் சேர்த்தால் இலேசான மஞ்சள் நிறமுள்ள வெடிக்கும் தன்மையுள்ள திண்மமாக இது பெறப்படுகிறது.

யூரியா, NH_2CONH_2 (Urea): சோதனைச் சாலையில் முதன் முதல் தயாரிக்கப்பட்ட கரிமச் சேர்மம் யூரியாவாகும். இதை வோலர் என்பவர் தயாரித்தார். திரவ அம்மோனியாவையும் திரவ கார்பன்-டை-ஆக்சைடையும் சேர்க்கும்போது அம்மோனியம் கார்பமேட்டு உண்டாகிறது. இதை 150°-க்குச் சூடுபடுத்தினால் யூரியா உண்டாகிறது.

$$2NH_3 + CO_2 \rightarrow NH_2COONH_4$$
$$NH_2COONH_4 \rightarrow NH_2CONH_2 + H_2O$$

இது பாலூட்டும் பிராணிகளின் சிறுநீரில் காணப்படுகிறது. இதை உரமாகப் பயன்படுத்தலாம். கரிம வேதியியலில் இதைப்பற்றி விளக்கமாகக் காணலாம்.

நைட்ரஜன் வட்டம் (The Nitrogen Cycle): காற்றிலுள்ள நைட்ரஜன் தாவரங்களாலும், மனிதனாலும், விலங்குகளாலும் பயன்படுத்தப்பட்டு மீண்டும் காற்றை அடையும் முறையை நைட்ரஜன் வட்டம் என்கிறோம்.



நைட்டிரஜன் வட்டம்

காற்றிலுள்ள நைட்டிரஜன் தாவரங்களையும் மிருகங்களையும் அடையும் விதம் : மின்னலின்போது காற்றிலுள்ள நைட்டிரஜனும் ஆக்சிஜனும் இணைந்து நைட்டிரிக் ஆக்சைடு உண்டாகிறது. இது காற்றில் ஏற்றமடைந்து நைட்டிரஜன் டைஆக்சைடைக் கொடுக்கிறது. இது மழைநீரில் கரைந்து நைட்ரிக் அமிலமாக பூமியை அடைகிறது. காற்றில் சிறிதே உள்ள அம்மோனியா வாயுவும் மழைநீருடன் சேர்ந்து பூமியை அடைகிறது. பூமியிலுள்ள சுண்ணும்புடன் இந்த நைட்ரிக் அமிலம் சேர்ந்து நைட்டிரேட்டு உண்டாகிறது. இதைத் தாவரங்கள் உட்கொண்டு வளர்கின்றன. தாவரங்களின் (leguminous plants) வேர்ப் பகுதிகளில் உள்ள பாக்டீரியாக்கள் காற்றிலுள்ள நைட்டிரஜனை உறிஞ்சிக்கொள்கின்றன. தாவரங்கள் இப்படி நைட்டிரஜனைப் பெற்று வளர்ந்து பழங்களையும், தானியங்களையும், காய்கறிகளையும், இலையையும் கொடுக்கின்றன. இவைகளை விலங்குகளும் மனிதர்களும் உண்டு, புரதச் சத்தை அடைகின்றனர். இதனால் விலங்குகள் வளர்கின்றன. இவைகளின் கழிவுப் பொருள்கள், சிறுநீர் ஆகியவைகளில் உள்ள யூரியா, அமினோ அமிலங்கள் ஆகியவை பூமியை அடைகின்றன. தாவரங்கள் அழிவதாலும் நைட்டிரஜன் சேர்மங்கள் பூமியை அடைகின்றன. ஆகவே, பூமியில் அவைகள் அம்மோனியம் உப்புகளாக இருக்கின்றன.

பூமியிலிருந்து நைட்டிரஜன் மீண்டும் காற்று மண்டலம் அடைதல் : பூமியிலுள்ள அம்மோனியம், நைட்ரேட்டு உப்புகள் போன்றவை நைட்டிரஜனைப் பிரித்து அகற்றும் (de nitryfying) பாக்டீரியாக்களால் பிரிக்கப்பட்டுக் காற்றை மீண்டும் அடைகின்றன.

இவ்வாறு மின்னலின்போது உண்டாகி மழைநீர் மூலம் பூமியை அடைந்து நைட்ரேட்டுகளாகவும் நைட்ரைட்டுகளாகவும் மாறியுள்ள நைட்ரஜன் மீண்டும் டிநைட்ரிஃபையிங் பாக்டீரியாக்களால் காற்றை அடைகிறது.

அம்மோனியச் சேர்மங்கள்

அம்மோனியம் உப்புகளும் கார உலோக உப்புகளும் பல ஒற்றுமைகளைப் பெற்றிருக்கின்றன. அம்மோனியம் ஹைட்ராக்ஸைடு கரைசல் கார குணமுடையது. அம்மோனியம் உறுப்பு கார உலோகங் களைப் போல ஓரிணை திறனைப் பெற்றுள்ளது.

அம்மோனியம் ரசக்கலவை: அம்மோனியம் குளோரைடு கரைசலுடன் சோடியம் ரசக்கலவையைச் சேர்த்தால் இது உண்டாகிறது.

$$Na(Hg) + NH_4Cl \rightarrow NH_4(Hg) + NaCl$$

மெர்க்குரி கலந்த அம்மோனியம் குளோரைடு மூலம் மின் சாரத்தைச் செலுத்தினுலும் இது உண்டாகிறது.

அம்மோனியம் ரசக்கலவை கொழகொழப்பானது; மென்மை யானது; நிலையில்லாதது; சாதாரண வெப்பநிலையிலேயே சிதை வடைகிறது.

$$2NH_4(Hg) \rightarrow 2NH_3 + H_2 + Hg$$

அம்மோனியம் ஹாலைடுகள்: ஹைடிரோஃபுளூரிக் அமிலத் துடன் அம்மோனியாவைச் சேர்த்தால் அம்மோனியம் ஃபுளூரைடு உண்டாகிறது.

அம்மோனியம் குளோரைடு: அம்மோனியம் கார்பனேட்டையும் சோடியம் குளோரைடையும் வினைப்படுத்தினுல் இது உண்டாகிறது.

$$2NaCl + (NH_4)_2CO_3 \rightarrow Na_2CO_3 + 2NH_4Cl$$

இவ்வுப்பை நவச்சாரம் என்றும் அழைப்பர். பித்தளைப் பாத்திரங் களுக்கு வெள்ளீய முலாம் பூசும்போது இதை இளக்கியாக (flux) உபயோகிக்கின்றனர்.

இது உயர்ந்த வெப்பநிலையில் சிதைவடைந்து அம்மோனியா வையும், ஹைடிரஜன் குளோரைடையும் கொடுக்கிறது. 400° வெப்ப நிலையில் இதனுடைய மூலக்கூறு எடையைக் கண்டுபிடித்தால் NH_4Cl என்ற வாய்பாட்டின் மூலக்கூறு எடையில் பாதி அளவே இருக்கிறது. ஆகையால், இது சிதைவடைகிறது என்பது புலனுகிறது. மற்ற

அம்மோனியம் ஹாலைடுகளைத் தயாரிக்க அம்மோனியாவையும், அதற்குத் தகுந்த அமிலத்தையும் சேர்க்கவேண்டும்.

அம்மோனியம் சல்பைடு: அம்மோனியா கரைசலுக்கு ஹைடிரஜன் சல்பைடைச் செலுத்தினால் அம்மோனியம் ஹைடிரோ சல்பைடு NH_4HS உண்டாகிறது. அம்மோனியா மிகையாக இருந்தால் குறைவான வெப்பநிலையில் அம்மோனியம் சல்பைடு $(NH_4)_2S$ நிறமற்ற படிகங்களாகக் கிடைக்கிறது. அம்மோனியாவில் கந்தகப் பொடியைக் கலந்து ஹைடிரஜன் சல்பைடைச் செலுத்தினால் அம்மோனியம்-பாலி சல்பைடு $[(NH_4)_2S_x]$ உண்டாகிறது.

அம்மோனியம் சல்பேட்டு $(NH_4)_2SO_4$ **(Ammonium sulphate):** அம்மோனியம் சல்பேட்டு என்ற உரத்தைத் தயாரிக்கச் சிந்திரியில் ஒரு முறை கண்டுபிடிக்கப்பட்டது. முதலில் ஹேபர் முறையில் அம்மோனியாவைத் தயாரிக்கவேண்டும். ஜிப்சம் உப்பை நீரில் கரைத்து அதன் மூலம் அம்மோனியாவை கார்பன்-டை-ஆக்சைடுடன் சேர்த்துச் செலுத்தவேண்டும்.

$$2NH_3+H_2O+CaSO_4+CO_2 \rightarrow (NH_4)_2SO_4+CaCO_3\downarrow$$

இங்கு உண்டாகும் கால்சியம் கார்பனேட்டு சிமென்டு தொழிற் சாலைகளில் பயன்படுத்திக்கொள்ளப்படுகிறது. அம்மோனியம் சல்பேட்டு மிகவும் அதிகமான அளவில் உரமாகப் பயன்படுகிறது.

அம்மோனியம் நைட்டிரேட்டு, NH_4NO_3 **(Ammonium nitrate):** அம்மோனியம் சல்பேட்டையும் சோடியம் நைட்டிரேட்டையும் வினைப்படுத்துவதன் மூலம் இதைப் பெறலாம்.

$$NaNO_3+(NH_4)_2SO_4 \rightarrow 2NH_4NO_3+Na_2SO_4$$

அம்மோனியாவை 60% நைட்டிரிக் அமிலத்தின் மூலம் செலுத்தியும் இதை அடையலாம். இதைச் சூடுபடுத்தினால் சிதைவடைகிறது.

$$NH_4NO_3 \rightarrow N_2O+2H_2O$$

அம்மோனியம் நைட்டிரேட்டு வெடிப் பொருளாகப் பயன்படுகிறது. அம்மோனியம் நைட்டிரேட்டும் அலுமினியமும் சேர்ந்த கலவையை அம்மனால் (Ammonal) என்கிறோம். அம்மோனியம் நைட்டிரேட்டும் டிரைநைட்டிரோ டாலுவினும் சேர்ந்த கலவை அமடால் (amatol) என அழைக்கப்பட்டு வெடி பொருளாகப் (explosive) பயனாகிறது.

அம்மோனியம் கார்பனேட்டு, $(NH_4)_2CO_3$ **(Ammonium carbonate):** அம்மோனியம் குளோரைடையும் சுண்ணாம்புக் கட்டியையும் (chalk) 1 : 2 என்ற விகிதத்தில் சூடு செய்து பதங்கமாதல்

முறையில் இதை அடையலாம். இதில் அம்மோனியம் கார்பமேட்டும் (NH_2COONH_4) சிறிதளவு இருக்கும். இது வெண்மையான பொருள்; நீரில் கரைகிறது; அம்மோனியாவின் மணத்தை உடையது.

அம்மோனியம் சயனேடு, NH_4CN (Ammonium cyanide): அம்மோனியம் குளோரைடையும் பொட்டாசியம் ஃபெரோ சயனைடையும் சூடுபடுத்தினால், இது உண்டாகிறது. இது நீரிலும், ஆல்கஹாலிலும் கரையும்; இது மிகவும் கொடிய நஞ்சு.

அம்மோனியம் சயனேட்டு, NH_4CNO (Ammonium cyanate): அம்மோனியம் சல்பேட்டைப் பொட்டாசியம் சயனேடுடன் சூடுசெய்தால் இது உண்டாகிறது. பின்னர், இது யூரியாவாக மாறிவிடுகிறது.

$$NH_4CNO \rightarrow NH_2CONH_2$$

அம்மோனியம் தயோசயனேட்டு, NH_4CNS (Ammonium thiocyanate): மஞ்சள் அம்மோனியம் சல்பைடுடன் ஹைடிரோ சயனிக் அமிலத்தைச் சேர்த்தால் இது கிடைக்கிறது.

$$(NH_4)_2S_2 + HCN \rightarrow NH_4CNS + NH_4SH$$

அம்மோனியம் பாஸ்பேட்டுகள் (Ammonium phosphates): பாஸ்பாரிக் அமிலத்தை அம்மோனியாவுடன் சூடு செய்தால் $(NH_4)_2HPO_4$ உண்டாகிறது. இதை அம்மோனியாவில் கரைத்து அதிபூரிதக் கரைசல் உண்டாக்கினால் $(NH_4)_3PO_4$ கிடைக்கும். அம்மோனியாவைச் சிறிது சிறிதாகப் பாஸ்பாரிக் அமிலத்துடன் சேர்த்தால் $(NH_4)H_2PO_4$ உண்டாகிறது. அம்மோனியம் சூப்பர் பாஸ்பேட்டு பற்றி பாஸ்பரஸ் பகுதியில் விரிவாகக் காணலாம்.

அம்மோனியம் அயனி அமைப்பு, NH_4^+ (Structure of an Ammonium ion): அம்மோனியா ஒரு ஹைடிரஜன் அயனியோடு H^+ சேரும்போது அம்மோனிய அயனி உண்டாகிறது. நைட்டிரஜனில் உள்ள ஒரு ஜோடி எலெக்ட்ரான்களுடன் ஒரு பிணைப்பை ஏற்படுத்திக் கொள்கிறது. அம்மோனியம் அயனி நான்முகி (tetrahedron) அமைப்பைப் பெற்றிருக்கிறது. நான்முகியின் நான்கு மூலைகளிலும் ஹைடிரஜன் அணுக்கள் இருக்கின்றன. நான்முகியின் நடுவில் நைட்டிரஜன் இருக்கிறது.

நைட்டிரஜனை நிலைப்படுத்துதல்
(Fixation of Atmospheric Nitrogen)

வாயு மண்டலத்திலுள்ள நைட்டிரஜனை நீரில் கரையக்கூடிய அம்மோனியம் மற்றும் பல நைட்ரேட்டு உப்புகளாகவும் மாற்றி நிலத்தில் நிலைக்கச் செய்வதற்கு 'நைட்டிரஜனை நிலைப்படுத்துதல்'

என்று பெயர். இயற்கையிலேயே நைட்டிரஜன் எப்படி நிலைப்படுத்தப்படுகிறது என்பதை நைட்டிரஜன் வட்டத்தில் கவனித்தோம். சோடியம் நைட்டிரேட்டும் (சில்லி சால்ட்டு பீட்டர்) பொட்டாசியம் நைட்டிரேட்டும் (இந்தியன் சால்ட் பீட்டர்) இயற்கையில் கனிமங்களாகக் கிடைக்கின்றன. இவைகளை உரங்களாகப் பயன்படுத்தலாம்.

முதல் உலக மகாயுத்தத்தின்போது ஜெர்மானியர்கள் அண்டை நாடுகளிலிருந்து இயற்கையில் கிடைக்கும் நைட்டிரேட்டுகளை இறக்குமதி செய்ய முடியாமற் போயிற்று. ஆகையால், செயற்கை முறையில் நைட்டிரஜன் சேர்மங்களைத் தயாரிக்க முயற்சி செய்தனர். இதற்கு வேண்டிய நைட்டிரஜனைக் காற்றிலிருந்து பெற்றனர். காற்றிலுள்ள நைட்டிரஜன் சாதாரண நிலையில் மந்தமாக இருந்தாலும், தகுந்த சூழ்நிலையில் ஆக்சிஜன், ஹைடிரஜன், கார்பன் போன்ற மூலகங்களுடன் இணைகிறது. இந்த வினைகளினால் கிடைக்கும் சேர்மங்களைப் பற்றிக் கீழே காணலாம்.

(1) **நைட்டிரிக் அமிலம் தயாரித்தல்:** மின் வில் முறை, ஆஸ்டுவால்டு முறை ஆகிய முறைகளினால் காற்றிலுள்ள நைட்டிரஜனை, நைட்டிரிக் அமிலமாக மாற்றலாம். இதைப்பற்றி நைட்டிரிக் அமிலப் பகுதியில் விரிவாக எழுதப்பட்டுள்ளது. இம்முறைகளின்போது கால்சியம் நைட்டிரேட்டு, சோடியம் நைட்டிரேட்டு, அம்மோனியம் நைட்டிரேட்டு போன்ற முக்கியமான உரமாகப் பயன்படும் பொருள்களும் உண்டாகின்றன.

(2) **அம்மோனியா தயாரித்தல்:** அம்மோனியாவைக் காற்றிலுள்ள நைட்டிரஜனிலிருந்து ஹேபர் முறையில் பெறுவது என்பதைப்பற்றி அம்மோனியா பகுதியில் விளக்கப்பட்டிருப்பதைக் கண்டோம். இந்த அம்மோனியாவைப் பயன்படுத்திப் பல முக்கியமான அம்மோனியச் சேர்மங்களைத் தயாரிக்கலாம்.

(3) **சயனைடு, சயனமைடு முறை:** அசிட்டிலின் வாயுவுடன் நைட்டிரஜனை அதிக வெப்பநிலைக்குச் சூடுபடுத்தினால் ஹைடிரோசயனிக் அமிலம் உண்டாகிறது. இந்த வினையை மின் வில் உண்டாக்கியும் நடைபெறச் செய்யலாம்.

$$C_2H_2 + N_2 \rightarrow 2HCN$$

பேரியம் ஹைடிரேட்டும், பேரியம் கார்பனேட்டும் சேர்ந்த கலவையை மிகையான கரியுடன் சேர்த்து மின் உலையில் சூடுபடுத்தும்போது பேரியம் கார்பைடு உண்டாகிறது. இந்த வினை நடக்கும்போது உலை சுற்றிக்கொண்டே இருக்கும். ஆகையால், குளிர்ந்த பாகத்தைப்

பேரியம் கார்பைடு அடைந்தவுடன் நைட்டிரஜனுடன் வினைப்பட்டு சயனைடும், சயனமைடும் உண்டாகின்றன.

$$BaC_2 + N_2 \rightarrow Ba(CN)_2$$
$$BaC_2 + N_2 \rightarrow BaCN_2 + C$$

மேற்கூறிய வினையில் பேரியத்திற்குப் பதிலாகக் கால்சியம் உப்புகளைப் பயன்படுத்தினால் நைட்டிரோலிம் எனப்படும் கால்சியம் சயனமைடு உண்டாகிறது. கால்ஸியம் சயனமைடு ($CaCN_2$) மிக முக்கியமான சேர்மம்.

நைட்டிரைடுகளைத் தயாரித்தல்: மக்னீசியம், போரன், சிலிகன் ஆகியவைகளின் ஆக்சைடுகளைக் கரியுடன் சேர்த்து மின் உலையில் நைட்டிரஜனுடன் சூடுபடுத்தினால் நைட்டிரைடுகள் உண்டாகின்றன.

(i) $MgO + C \rightarrow Mg + CO$
$3Mg + N_2 \rightarrow Mg_3N_2$

(ii) $B_2O_3 + 3C \rightarrow 2B + 3CO$
$2B + N_2 \rightarrow 2BN$

நீருடன் இந்த நைட்டிரைடுகள் வினைபுரிந்து அம்மோனியாவை உண்டாக்குகின்றன.

10. பாஸ்பரஸ்

(Phosphorus)

தோற்றம் : பாஸ்பரஸ் சேர்ம நிலையிலேயே இயற்கையில் காணப்படுகிறது. இதன் முக்கிய தாதுக்கள் : அப்படைட்டு (apatite), $3Ca_3(PO_4)_2$; குளோர் அப்படைட்டு (chalor apatite), $3Ca_3(PO_4)_2$, $3CaCl_2$; ஃபுளோர் அப்படைட்டு (fluor apatite), $Ca_3(PO_4)_2$, CaF_2. எலும்புகளை எரித்த சாம்பலில் கால்சியம் பாஸ்பேட்டு அதிக அளவில் இருக்கிறது. பாஸ்பரஸ் சேர்மங்கள் தாவரங்களிலும், பிராணிகளின் நரம்புகள், மூளை ஆகியவற்றில் கிளிசரோ பாஸ்பேட்டு களாகவும் இருக்கின்றன. கடல் பறவைகளின் கழிவுகளிலும் பாஸ்பரஸ் சிறிய அளவில் இருக்கிறது. பாஸ்பரசை அதிக அளவில் கொண்டுள்ள கனிமப் படிவங்கள் ஆப்பிரிக்கா, ஃபுலோரிடா ஆகிய இடங்களில் காணப்படுகின்றன.

எலும்புச் சாம்பலிலிருந்து வெள்ளைப் பாஸ்பரசைத் தயாரித்தல் : எலும்பில் $Ca_3(PO_4)_2$வுடன் ஜெலாட்டின், கொழுப்புகள், நைட்டிரஜன் பொருள்கள் ஆகியவைகளும் சேர்ந்து இருக்கின்றன. ஜெலாட்டினை நீக்குவதற்காக, சாம்பலை நீருடன் சேர்த்துக் கொதிக்கவைக்கப் படுகிறது ; கொழுப்புகளை நீக்கக் கார்பன் டை சல்ஃபைடு கரைப்பானாகப் பயன்படுத்தப்படுகிறது ; முடிவில் இரும்பு வாலையில் காய்ச்சி வடித்தலின் மூலம் நைட்ரஜன் பொருள்கள் நீக்கப்படுகின்றன. பின் சுட்டுச் சாம்பலாக்கி இத்துடன் அடர் சல்ஃபூரிக் அமிலத்தைச் சேர்த்துக் காய்ச்சினால் பாஸ்பாரிக் அமிலம் கிடைக்கும். இவ்வமிலத்துடன் கார்பனைச் சேர்த்து வெப்பமூட்டு உலையில் காய்ச்சி வடித்தால், பாஸ்பரஸ் ஆவி வெளிவரும் ; இதை நீரால் குளிரவைத்துத் திடப் பொருளைப் பெறலாம். பாஸ்பரஸ் P_4 மூலக்கூறுகளாகக் கிடைக்கிறது.

$$Ca_3(PO_4)_2+3H_2SO_4 \rightarrow 3CaSO_4+2H_3PO_4$$

$$H_3PO_4 \rightarrow HPO_3+H_2O$$

$$4HPO_3+12C \rightarrow P_4+12CO+2H_2$$

அனல் மின்சார முறை (The Electrothermal Process): அப்படைட்டு அல்லது கால்சியம் பாஸ்பேட்டு, கார்பன், சிலிக்கா ஆகிய வற்றுடன் கலந்து நன்முக மூடப்பட்ட மின் உலையில் வைக்கப்படுகிறது. மின் உலையிலுள்ள மின்முனைகளின் வழியாக மின்சாரத்தைச் செலுத்தி யதும், உலையின் வெப்பநிலை சுமார் 2000° வரை உயருகிறது. இந்த வெப்ப நிலையில் சிலிக்காவினால் $Ca_3(PO_4)_2$ சிதைந்து, கால்சியம் சிலிக் கேட்டு மிதப்புக் கசடாக மாறுகிறது.

$$Ca_3(PO_4)_2+3SiO_2 \rightarrow 3CaSiO_3+P_2O_5 \text{ (1150°)}$$

பெறப்பட்ட பாஸ்பரஸ் பென்டாக்ஸைடு ஆவி, கார்பனால் 1500°-ல் ஒடுக்கப்படுவதனால், பாஸ்பரஸ் ஆவியும் கார்பன் மோனாக்ஸைடும் உண்டாகின்றன:

$$P_2O_5+5C \rightarrow 2P+5CO.$$

இவ் வாயுக் கலவையை நீருக்குள் செலுத்தினால், பாஸ்பரஸ் ஆவி மட்டும் நீருக்கடியில் திண்மமாய் உறைந்து நிற்கும்; இது பண்படா பாஸ்பரஸாகும்.

தூய்மையாக்கல்: மேற்கிடைத்த பாஸ்பரஸைத் தூய்மைப் படுத்த நீரின் அடியில் உருக்கி, பின் அதனுடன் அமிலம் கலந்த சோடியம் டைகுரோமேட்டுக் கரைசல் சேர்க்கப்படுகிறது. பல மணி நேரம் கழித்துக் கரைசலை நீக்கிக் கிடைக்கும் மஞ்சள் பாஸ்பரஸைச் சூடான நீரினால் கழுவிப் பின் ஆட்டுத்தோலைக் கொண்டு வடிகட்டப் படுகிறது; தூய்மையான பாஸ்பரஸைப் பின் குளிர்ந்த கண்ணாடிக் குழாய்களினுள் செலுத்தி உருளை வடிவத்தில் பெறப்படுகிறது.

பாஸ்பரஸின் புறவேற்றுருவங்கள்
(Allotropes)

(1) வெள்ளைப் பாஸ்பரஸ் (White phosphorus): இது வெளுத்த மஞ்சள் நிறமுள்ள மெழுகுபோன்ற திண்மம்; இது மிகவும் நச்சுத் தன்மையுடையது; கார்பன் டைசல்ஃபைடில் கரையும்; நீரில் கரையாது; வெள்ளைப்பூண்டின் மணமுடையது; நன்முகத் தீப்பற்றி எரியக்கூடியது; இருட்டில் ஒளிவிட்டுப் பிரகாசிக்கும். இதை 45°-ல் சுட்டால் பச்சை நிற ஒளியை வெளிவிடும்; காரக் கரைசல்களுடன் வினைப்பட்டு பாஸ்பீனைத் தருகிறது. இது வீரியமுள்ள ஆக்ஸிஜனேற்றி களினால் ஏற்றம் அடைந்து பாஸ்பாரிக் அமிலத்தைத் தருகிறது:

$$P+4H_2O \rightarrow H_3PO_4+5H^++5e^-$$

(2) சிவப்புப் பாஸ்பரஸ் (Red phosphorus): வெள்ளைப் பாஸ் பரஸைக் காற்றுப் படாமல் 260° வெப்பநிலையில் சூடுசெய்து இது

பெறப்படுகிறது. 260°-க்கு அதிகமாக இருந்தால் கிடைக்கும் சிவப்புப் பாஸ்பரஸ் மீண்டும் வெள்ளைப் பாஸ்பரஸாக மாறிவிடுகிறது.

$$\text{வெள்ளை } P \rightleftharpoons \text{சிவப்பு } P + 3{\cdot}7 \text{ கலோரி}$$

மேற்கண்ட வினை சிறிதளவு அயோடின் இருக்கும் நிலையில் நன்ருக நடைபெறுகிறது. வெள்ளைப் பாஸ்பரஸையும் மிகச் சிறிதளவு அயோடினையும் சேர்த்துச் சூடுசெய்வதற்காக முட்டை வடிவான இரும்புப் பாத்திரம் உபயோகிக்கப்படுகிறது.

வினை முடிந்ததும் பாத்திரத்தைக் குளிரச்செய்து, அதனுள்ளிருக்கும் பொருளைக் காரக் கரைசலுடன் வினைப்படுத்தினுல், எஞ்சியிருக்கும் வெள்ளைப் பாஸ்பரஸ் கரைசலில் கரைகிறது; பாத்திரத்தில் திண்ம நிலையிலிருக்கும் சிவப்புப் பாஸ்பரஸை நீரால் சுத்தம் செய்து பின் உலர்த்துகிருர்கள்.

சிவப்புப் பாஸ்பரஸ் சாம்பல் நிறமுடைய பொலிவைப் பெற்றிருக்கிறது. இது மணமும் நச்சுத்தன்மையும் அற்றது; இருட்டில் பிரகாசிக்காது. இதற்கு எரிசோடாவுடன் வினைப்படும் தன்மை கிடையாது. கார்பன்-டைசல்ஃபைடில் கரையாது; ஆல்கஹாலிக் பொட்டாஸியம் ஹைட்ராக்ஸைடில் கரையும். இது, வெள்ளைப் பாஸ்பரஸைப் போலக் குளோரின், ஆக்ஸிஜன் ஆகியவைகளுடன் எளிதில் வினைப்படாது.

(3) **ஸ்கார்லட் பாஸ்பரஸ்** (Scarlet P): பாஸ்பரஸ் டிரை புரோமைடு கரைசலில் உள்ள சாதாரண பாஸ்பரஸை 10 மணி நேரம் கொதிக்கவைத்தால் இது பொடியாகக் கிடைக்கிறது. பாஸ்பரஸ் டிரை புரோமைடை மெர்க்குரியுடன் 240°-ல் சூடுசெய்வதன் மூலமும் தூய ஸ்கார்லட் பாஸ்பரஸைத் தயாரிக்கலாம்.

$$2PBr_3+3Hg \rightarrow 3HgBr_2+2P$$

இது காரக் கரைசல்களில் கரைந்து பாஸ்பினைத் (PH_3) தருகிறது; வெள்ளை Pஐ விடத் தீவிரம் குறைந்த இந்தப் புறவேற்றுரு சிவப்புப் பாஸ்பரஸைவிட வீரியமுள்ளது; நச்சுத் தன்மையுடையதன்று. வெள்ளைப் பாஸ்பரஸைப்போல இது காற்றில் எளிதில் ஆக்ஸிஜனேற்றம் அடைவதில்லை; நைட்ரிக் அமிலத்துடன் தீவிரமாக வினைப்படும். இது $CuSO_4$ஐ ஒடுக்குகிறது. இவ்வகை பாஸ்பரஸ் தீக்குச்சி செய்யப் பயன்படுகிறது.

(4) **β-வெள்ளைப் பாஸ்பரஸ்:** வெள்ளைப் பாஸ்பரஸை $-76{\cdot}9°$-க்குக் குளிரச்செய்தால் இது கிடைக்கிறது; வெள்ளைப் பாஸ்பரஸை **12,000** காற்று அழுத்தத்திற்கு (atmosphere pressure) உட்படுத்துவதன் மூலமும் இதைத் தயாரிக்கலாம். இது அறுகோணப் படிகமாகக் கிடைக்கிறது.

(5) **உலோக அல்லது** α **கருநிறப் பாஸ்பரஸ் :** வெள்ளைப் பாஸ்பரஸை 400°-ல் லெட்டினால் செய்த கலனில் கரைத்துப் பின் படிகமாக்கினால் உலோக பாஸ்பரஸ் கிடைக்கிறது. சிவப்புப் பாஸ்பரஸை நன்றாக மூடப்பட்ட, மேற்பாக வெப்பநிலை 444° ஆகக் கொண்ட ஒரு குழாயில் 530°-க்குச் சூடுசெய்வதன் மூலமும் இதைத் தயாரிக்கலாம். காற்றில் ஏற்றம் அடையாது ; இது பதங்கமாகும் தன்மையுடையது ; மின்சாரத்தைக் கடத்தாது. இதன் படிகங்கள் சாய்சதுர வடிவத்தில் (rhombic) காணப்படுகின்றன.

(6) β **- கருநிறப் பாஸ்பரஸ் :** வெள்ளைப் பாஸ்பரஸை 200°-ல் ஒரு சதுர செ.மீ.-க்கு 12,000 கிலோ கிராம் அழுத்தத்திற்கு உட்படுத்தினால் β - கருநிறப் பாஸ்பரஸ் உண்டாகிறது. இதன் பொலிவினாலும், மின்சாரத்தைக் கடத்தும் திறனாலும் இது ஆல்ஃபா கருநிறப் பாஸ்பரஸினின்று வேறுபட்டிருக்கிறது.

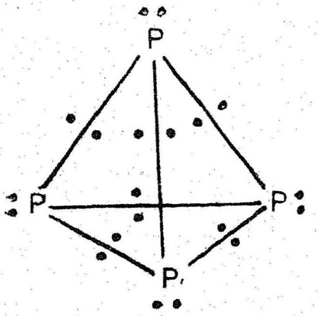
(7) **ஊதா பாஸ்பரஸ் :** அதிக அழுத்தத்தில் வெள்ளைப் பாஸ்பரஸுடன் சிறிதளவு சோடியத்தைச் சேர்த்து 200°-க்குச் சூடு செய்தால் இது உண்டாகிறது.

வெள்ளைப் பாஸ்பரஸ், சிவப்புப் பாஸ்பரஸ் ஆகிய இரண்டும் காற்றில் எரிந்து P_2O_3, P_2O_5களையும், குளோரினுடன் PCl_3, PCl_5களையும், சல்ஃபருடன் P_2S_3, P_2S_5களையும், உலோகங்களுடன் பாஸ்ஃபைடுகளையும் தருகின்றன. பாஸ்பரஸ் ஒரு சிறந்த ஆக்ஸிஜன் ஒடுக்கியாகும். ஈத்தரில் கரைந்த வெள்ளைப் பாஸ்பரஸ் பிளாட்டினம், கோல்டு உப்புக் கரைசல்களை ஒடுக்கி அவற்றின் உலோகங்களை விடுவிக்கிறது. பாஸ்பரஸ் வீரிய நைட்ரிக் அமிலத்தினால் பாஸ்பாரிக் அமிலமாக ஏற்றம் அடைகிறது.

$$P+5HNO_3 \rightarrow H_3PO_4+5NO_2+H_2O$$

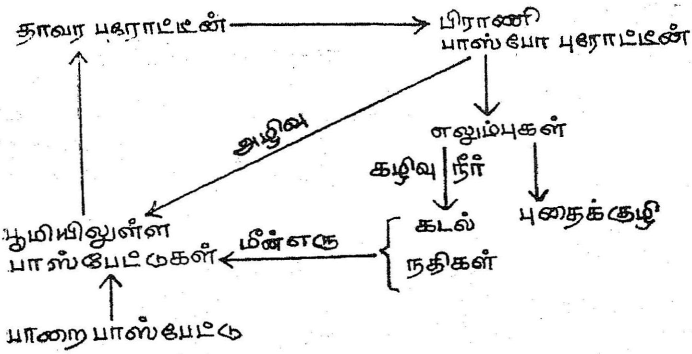
சோடியம் ஹைட்ராக்ஸைடு கரைசலுடன் வெள்ளைப் பாஸ்பரஸ் வினைப்பட்டு பாஸ்பீனைத் தருகிறது. சிவப்புப் பாஸ்பரஸ் $NaOH$ஆல் பாதிக்கப்படுவதில்லை.

$$4P+3H_2O+3NaOH \rightarrow PH_3+3NaH_2PO_2$$



பாஸ்பரஸ் மூலக்கூறின் அமைப்பு (Structure of a Phosphorus molecule) **:** P_4 மூலக்கூறுகள் கரைசல்களிலும் ஆவி நிலையிலும் நான்முக அமைப்பைப் பெற்றிருக்கின்றன. நான்கு பாஸ்பரஸ் அணுக்களும் சக பிணைப்புகளினால் இணைக்கப்பட்டு நான்முகியின் நான்கு மூலைகளில் இருக்கின்றன.

பாஸ்பரஸ் வட்டம் (Phosphorus cycle): பாஸ்பரஸ் தாவரங்களுக்கும் பிராணிகளுக்கும் தேவையான ஒரு முக்கியப் பொருளாகும். இது பூமியிலிருந்து எந்தெந்த வகைகளில் பெறப்பட்டுப் பின் மீண்டும் எவ்விதம் பூமியைத் திரும்பவும் வந்து அடைகிறது என்பதைக் கீழே காணலாம்:



இங்குக் குறிப்பிடத்தக்கது என்னவென்ருல், பூமியானது பாக்டீரியாக்களின் செய்கையிஞல் மண்ணிலுள்ள நைட்டிரஜனைக் காற்றிற்கு இழப்பதுபோல, பாஸ்பரஸை இழப்பது கிடையாது. ஆனல், பயிரிடப்படும் பூமியில் உள்ள பாஸ்பரஸ் சேர்மங்களின் அளவு குறைந்துகொண்டே வரும்; ஆகையால், பாஸ்பேட்டு எருக்களை அடிக்கடி பயன்படுத்த வேண்டியிருக்கிறது.

பயன்கள்: தனிம நிலையில் பாஸ்பரஸ் தீக்குச்சிகள் தயாரிக்கப் பெரிதும் பயன்படுகிறது. காப்புத் தீக்குச்சிகளை, சிவப்புப் பாஸ்பரஸ், ஆன்டிமனி சல்ஃபைடு, கண்ணுடித் தூள், வச்சிரப் பசை இவற்றின் கலவையால் பூசப்பட்ட ஒரு தாளின் மீது தேய்த்தால்தான் தீப்பிடித்து எரியும். பயிர்களை அழிக்கும் பூச்சிகளைக் கொல்லும் மருந்துகளைச் செய்யவும் (pestcides), பாஸ்பரஸ் வெண்கலம் தயாரிக்கவும் பயன்படுகிறது. மேலும் குளோரோ சல்ஃபானிக் அமிலத்தைக்கொண்டு சாக்கரீனைப் (saccharine) பெருமளவில் தயாரிக்கத் தேவைப்படும் PCl_3, PCl_5 ஆகிய சேர்மங்களைத் தயாரிக்கவும் பயன்படுகிறது. நைட்ரஜனுக்கு அடுத்தபடியாகப் பாஸ்பரஸ் உரங்கள் தாவரங்களுக்கு மிக இன்றியமையாதது.

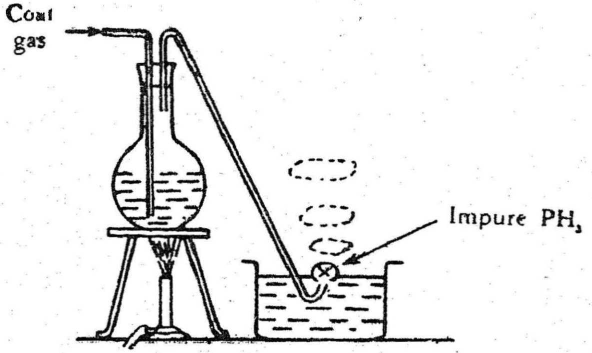
பாஸ்பர ஹைடிரைடுகள் (Hydrides of Phosphorus): இரண்டு விதமான முக்கிய ஹைட்ரைடுகளைப் பாஸ்பரஸ் தருகிறது; அவைகள், வாயுநிலையிலுள்ள பாஸ்பீனும் (PH_3), திரவநிலையிலுள்ள பாஸ்பரஸ்

டைஹைடிரைடும் (P_2H_4) ஆகும். $P_{12}H_6$, P_5H_2, P_9H_2 ஆகியவைகள் திண்மப் பொருள்களாகும்.

பாஸ்ஃபீன் (Phosphine) (PH_3)**:** வீரிய சோடியம் அல்லது பொட்டாசியம் ஹைட்ராக்ஸைடு கரைசலுடன் வெள்ளைப் பாஸ்பரஸைச் சேர்த்துக் கரிவாயு முன்னிலையில் கொதிக்கவைத்தால், பாஸ்ஃபீன் உண்டாகிறது.

$$P_4+3NaOH+3H_2O \rightarrow PH_3+3NaH_2PO_2$$

பாஸ்பரஸ் துண்டுகளை 40% $NaOH$ கரைசலைக் கொண்டுள்ள ஒரு குடுவையில் சேர்த்து, குடுவையிலுள்ள காற்றானது கரிவாயுவைச் செலுத்துவதன் மூலம் விலக்கப்படுகிறது. இந்நிலையில் குடுவையைச்



படம் 17.

சூடு செய்தால் தூய்மையற்ற பாஸ்பீன் உண்டாகிறது. இது படத்தில் காட்டியபடி நீரைவிட்டு வெளிவரும்போது, காற்றில் எரிந்து, வளையம் போன்ற வெண் புகையை உண்டாக்குகிறது. பாஸ்பீன் காற்றுடன் வினைப்பட்டுப் பாஸ்பரஸ் பென்டாக்ஸைடைத் தருவதே, காற்றில் கிளம்பும் வளையம் போன்ற இந்த வெண் புகைக்குக் காரணமாகும்.

தானகவே எரியாத தூய்மையான பாஸ்பீனைத் தயாரிக்க, பாஸ்போனியம் அயோடைடு KOH கரைசலுடன் லேசாகச் சூடு செய்யப் படுகிறது.

$$PH_4I+KOH \rightarrow KI+PH_3+H_2O$$

பாஸ்பீனுடன் சேர்ந்திருக்கும் ஹைட்ரோ அயோடிக் அமிலத்தை, $NaOH$ கரைசலில் கழுவுவதன் மூலம் நீக்கி, பின் P_2O_5ஐக் கொண்டு

உலர்த்தப்படுகிறது. மேலும் பாஸ்பீனைத் தூய நிலையில், அலுமினியம் பாஸ்பைடை நீர்த்த சல்ஃப்யூரிக் அமிலத்துடன் வினைப்படுத்துவதன் மூலமும் தயாரிக்கலாம் :

$$2AlP + 3H_2SO_4 \rightarrow 2PH_3 \uparrow + Al_2(SO_4)_3$$

பண்புகள் : இது நிறமற்ற காற்றில் எரியக்கூடிய அழுகின மீன் மணமுடைய வாயு. பாஸ்பீன் சுத்தமானதாக இருந்தால், 100°-க்குச் சூடு செய்தால்தான் எரியும் தன்மையுடையது ; ஆனால், லேசான உராய்வுகள் ஏற்பட்டாலும் இது வெடிக்கக்கூடியது. இதை 440°-க்குச் சூடு செய்தால் சிதைந்து சிவப்புப் பாஸ்பரஸையும் ஹைட்ரஜனையும் தருகிறது ; குளோரினுடன் சேர்த்தால் தானாகவே எரிந்து பாஸ்பரஸ் பென்டாகுளோரைடையும் ஹைட்ரஜன் குளோரைடையும் கொடுக்கிறது.

$$PH_3 + 4Cl_2 \rightarrow PCl_5 + 3HCl$$

பாஸ்பீன் ஓர் ஆக்ஸிஜன் ஒடுக்கி. (உ-ம்.) சில்வர் நைட்ரேட்டை சில்வராக ஒடுக்குகிறது ; காப்பர் சல்ஃபேட்டுக் கரைசலைக் காப்பராக ஒடுக்குகிறது ; இவ் வினையில் குப்ரஸ் பாஸ்பைடு இடைநிலைச் சேர்மமாகக் கிடைக்கிறது.

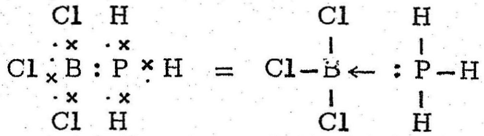
$$3CuSO_4 + 2PH_3 \rightarrow Cu_3P_2 \downarrow + 3H_2SO_4$$

$$2Cu_3P_2 \rightarrow 6Cu + P_4$$

பாஸ்பீன், அம்மோனியாவைப் போல ஹைட்ரோ அயோடிக் அமிலத்தினால் உறிஞ்சப்படும்பொழுது, பாஸ்போனியம் அயோடைடினைத் தருகிறது.

$$PH_3 + HI \rightarrow PH_4I$$

பாஸ்பீன் அம்மோனியாவைப் போல ஈதல் பிணைப்புள்ள (co-ordinate bond) சேர்மங்களைக் கொடுக்கிறது :



அம்மோனியம் அயனியும் பாஸ்போனியம் அயனியும் ஒத்த அமைப்புடையன.

பாஸ்பீனுடைய வாய்பாடு (Formula of phosphine) : பாஸ்பீனைக் காப்பருடன் சேர்த்து மின்சாரத்தினால் சூடு செய்தால், இரண்டு கன அளவுகள் பாஸ்பீன், மூன்று கன அளவுகள் ஹைட்ரஜனை விலக்கு

கிறது. பாஸ்பீனுடைய வாய்பாடை PnH_3 என்று கொள்வோமேயானால், மேற்கண்ட வினையைப் பின்வருமாறு குறிக்கலாம் :

$$2PnH_3 \rightarrow 2nP + 3H_2$$

இரண்டு கன அளவு மூன்று கன அளவு

பாஸ்பீனுடைய ஆவி அடர்த்தி 17 ஆக இருப்பதனால், அதன் மூலக்கூறு எடை 34 ஆக இருக்கவேண்டும் ; மூலக்கூறு எடை 34 ஆக இருக்கவேண்டுமானால், n-க்கு மதிப்பு ஒன்றாகத்தான் இருக்கவேண்டும். எனவே, இதன் வாய்பாடு PH_3 என அறியப்படுகிறது.

பாஸ்பரஸ் டை ஹைடிரைடு, P_2H_4 **(Phosphorus dihydride):** கால்சியம் டை பாஸ்பைடை நீருடன் வினைப்படுத்தினால் இவ் வாயு கிடைக்கிறது. கால்சியம் டை பாஸ்பைடைப் பெறுவதற்குச் சிவப்புப் பாஸ்பரஸ் நீரற்ற சுண்ணும்புடன் சூடுபடுத்தப்படுகிறது.

$$Ca_2P_2 + 4H_2O \rightarrow 2Ca(OH)_2 + P_2H_4$$

உண்டான P_2H_4 வாயு குளிர் கலவைக்குள் வைக்கப்பட்டுள்ள U-வடிவான குழாய்க்குள் செலுத்திக் குளிர்விக்கப்படுகிறது. இது ஒரு நிறமற்ற திரவம் ; தானாக எரியக்கூடியது ; சூரிய ஒளியில் சிதைந்து பாஸ்பீனையும், மஞ்சள் நிற $(P_2H)_x$ ஹைட்ரைடையும் தருகிறது. மேலும் N_2H_4ஐப் போல இது காரத் தன்மையைப் பெற்றிருக்கவில்லை.

பாஸ்போனியம் சேர்மங்கள் அம்மோனியம் சேர்மங்களைப் போலவே காரங்களினால் சிதைக்கப்படுகிறது. ஆனால், இவைகளெல்லாம் அம்மோனியம் சேர்மங்களைப் போல அவ்வளவு நிலையானதல்ல. இவைகள் அம்மோனியம் சேர்மங்களைப் போலன்றி பாஸ்போனிய ஹாலைடுகள் நீருடன் வினைப்பட்டு பாஸ்பீனையும் அமிலத்தையும் கொடுக்கின்றன.

$$PH_4x + H_2O \rightarrow PH_3 + H_3O^+ + x^-$$

பாஸ்பரஸ் ஹாலைடுகள்
(Halides of Phosphorus)

பாஸ்பரத்தின் ஹாலைடுகளை, மூவிணை திறன் பாஸ்பரஸ் ஹாலைடுகள், ஐந்திணை திறன் பாஸ்பரஸ் ஹாலைடுகள் என இரு வகைகளாகப் பிரிக்கலாம். எல்லா ஹாலைடுகளும் நீராற் பகுக்கப்பட்டு பாஸ்பரஸ் அமிலம் உண்டாக்குகிறது : $PX_3 + 3H_2O \rightarrow H_3PO_3 + 3H^+ + 3X^-$. பாஸ்பரத்தின் இரண்டு வகையான ஹாலைடுகளைப் பொதுவாக PX_3, PX_5 எனக் குறிக்கலாம் $(X = Cl, Br, I, F)$.

பாஸ்பரஸ் டிரை ஃபுளூரைடு, PF_3 (Phosphorus trifluoride): காப்பர் பாஸ்பைடை லெட்ஃ புளூரைடுடன் வினைப்படுத்தி, அல்லது ஸிங்கு ஃபுளூரைடைப் பாஸ்பரஸ் டிரைபுரோமைடுடன் வினைப்படுத்தி PF_3ஐத் தயாரிக்கலாம்.

$$3PbF_2 + Cu_3P_2 \rightarrow 3Pb + 3Cu + 2PF_3$$
$$3ZnF_2 + 2PBr_3 \rightarrow 3ZnBr_2 + 2PF_3$$

இது ஒரு நிறமற்ற, $-95°$-ல் கொதிக்கக்கூடிய திரவம். இதை நீரால் பகுத்தால், பாஸ்பரஸ் அமிலத்துடன் ஹைட்ரோ ஃபுளூவோ பாஸ்பாரிக் அமிலம் (HPF_4) கிடைக்கிறது.

$$2PF_3 + 3H_2O \rightarrow H_3PO_3 + 2HF + HPF_4$$

பாஸ்பரஸ் பென்டா ஃபுளூரைடு, PF_5 (Phosphorus pentafluoride): பாஸ்பரஸ் பென்டா குளோரைடை AsF_3யுடன் வினைப் படுத்தினுல் PF_5 கிடைக்கிறது.

$$5AsF_3 + 3PCl_5 \rightarrow 5AsCl_3 + 3PF_5$$

கால்சியம் ஃபுளூரைடை P_2O_5வுடன் சேர்த்துச் சூடு செய்தும் இதைப் பெறலாம்.

$$5CaF_2 + P_2O_5 \rightarrow 5CaO + PF_5$$

இது ஒரு நிறமற்ற வாயு; $-75°$-ல் திரவமாக மாறுகிறது. இதை நீராற் பகுத்தால் பாஸ்பாரிக் அமிலத்துடன் ஹைட்ரோ ஃபுளூரிக் அமிலமும் கிடைக்கிறது.

$$PF_5 + 4H_2O \rightarrow H_3PO_4 + 5HF$$

பாஸ்பரஸ் டிரைகுளோரைடு, PCl_3 (Phosphorus trichloride): (i) சிவப்புப் பாஸ்பரத்தை ஒரு வாலையில் எடுத்துக் கொண்டு, அதன் மீது உலர்ந்த குளோரினைச் செலுத்திச் சூடு செய்தால், PCl_3 ஆவியாக வெளிவருகிறது; இதைக் குளிர்வித்துத் திரவ நிலையில் பெறப்படுகிறது. (ii) பாஸ்பரத்தைத் தயோனைல் குளோரைடுடன் வினைப்படுத்துவதன் மூலமும் இதைத் தயாரிக்கலாம்.

$$2P + 4SOCl_2 \rightarrow 2PCl_3 + 2SO_2 + S_2Cl_2$$

இது ஒரு நிறமற்ற எண்ணெய் போன்ற திரவம்; கார மணமுடையது; கொதிநிலை $-76°$. இது நீரினுல் பகுக்கப்பட்டு முதலில் பாஸ்பரஸ் ஆக்ஸிகுளோரைடையும் முடிவில் பாஸ்பரஸ் அமிலத்தையும் தருகிறது.

$$PCl_3 + H_2O \rightarrow POCl + 2HCl$$
$$POCl + 2H_2O \rightarrow H_3PO_3 + HCl$$

அடர் சல்ஃப்யூரிக் அமிலத்துடன் வினைப்பட்டுக் குளோரோ சல்ஃபானிக் அமிலத்தைத் (Chlorosulphonic acid) தருகிறது; வினையில் உண்டான $POCl$ சல்ஃப்யூரிக் அமிலத்துடன் வினைப்படுவதனுல் P_2O_5 உண்டாகிறது.

$$H_2SO_4 + PCl_3 \rightarrow ClSO_2OH + POCl + HCl$$
$$2H_2SO_4 + 2POCl \rightarrow P_2O_5 + 2SO_2 + 2HCl + H_2O$$

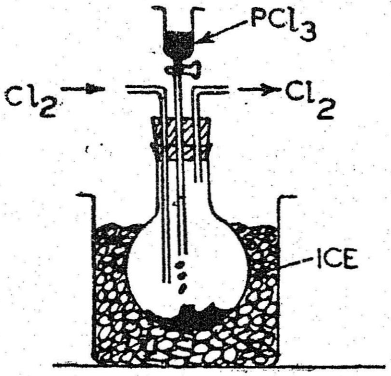
இது அஸிட்டிக் அமிலத்துடன் அஸிட்டைல் குளோரைடையும், ஈத்தைல் ஆல்கஹாலுடன் ஈத்தைல் குளோரைடையும் தருகிறது.

$$3CH_3COOH + PCl_3 \rightarrow 3CH_3COCl + H_3PO_3$$
$$3C_2H_5OH + PCl_3 \rightarrow H_3PO_3 + 3C_2H_5Cl$$

இது பின்வரும் வினையில் கார்பன் மோனுக்ஸைடைப்போல, எலெக்ட்ரான் வழங்கும் பொருளாகச் செயல்படுகிறது.

$$Ni(CO)_4 + 4PCl_3 \rightarrow Ni(PCl_3)_4 + 4CO$$

பாஸ்பரஸ் பென்டாகுளோரைடு, PCl_5 (Phosphorus pentachloride): (i) உலர்ந்த குளோரினை அதிக அளவில் குளிர்ந்த



படம் 18.

PCl_3வுடன், படத்தில் காட்டியபடி வினைப்படுத்துவதன் மூலம் சிறந்த முறையில் PCl_5ஐத் தயாரிக்கலாம். (ii) பாஸ்பரஸ் அல்லது PCl_3ஐ சல்ஃப்யூரைல் குளோரைடுடன் (sulphuryl chloride) வினைப்படுத்துவதன் மூலமும் இதைப் பெறலாம்.

$$2P + 5SO_2Cl_2 \rightarrow 2PCl_5 + 5SO_2$$
$$PCl_3 + SO_2Cl_2 \rightarrow PCl_5 + SO_2$$

இது ஒரு வெளிறிய மஞ்சள் நிறத் திண்மமாகும்; 100°C-ல் பதங்கமாகும். இதை அழுத்தத்தில் சூடு செய்தால் 148°C-ல் உருகுகிறது; நீருடன் வீரியமாக வினைப்பட்டு முதலில் பாஸ்பரஸ் ஆக்ஸி டிரைகுளோரைடையும் பின்னர் ஆர்த்தோ பாஸ்பாரிக் அமிலத்தையும் தருகிறது.

$$PCl_5+H_2O \rightarrow POCl_3+2HCl$$
$$POCl_3+3H_2O \rightarrow H_3PO_4+3HCl$$

இது சல்ஃப்யூரிக் அமிலத்துடன் வினைப்பட்டு, சல்ஃப்யூரைல் குளோரைடை உண்டாக்குகிறது.

$$O_2S\begin{matrix}\diagup OH\\ \diagdown OH\end{matrix}+2PCl_5 \rightarrow SO_2Cl_2+2POCl_3+2HCl$$

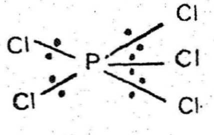
மேலும் PCl_3ஐப் போல இதுவும் கரிமச் சேர்மங்களிலுள்ள ஹைட்ராக்ஸில் உறுப்பை (radical) இடப்பெயர்ச்சி செய்கிறது.

$$CH_3COOH+PCl_5 \rightarrow CH_3COCl+POCl_3+HCl$$
$$C_2H_5OH+PCl_5 \rightarrow C_2H_5Cl+POCl_3+HCl$$

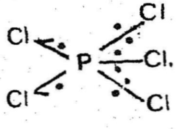
இதன் ஆவி அடர்த்தி வெப்ப நிலைக்கேற்ப மாறுபடுகிறது; சூடு செய்தால் இதன் ஆவி சிதைந்து டிரைகுளோரைடையும் குளோரினையும் தருகிறது.

$$PCl_5 \rightleftharpoons PCl_3+Cl_2$$

அமைப்பு: (i) PCl_5, PF_5 போன்ற சேர்மங்களில் பாஸ்பரஸ் ஐந்திணை திறனுடையதாக இருக்கவேண்டும் எனக் கருதப்பட்டது; இந்த அமைப்புப்படி பாஸ்பரத்தைச் சுற்றி பத்து எலெக்ட்ரான்கள் இருக்கவேண்டும்; இந்த அமைப்பு 'எண் எலெக்ட்ரான் கொள்கைக்கு' (Octet theory) மாறாக இருக்கிறது என்பதை அறிந்த சிட்ஜ்விக் (Sidgwick) என்பவர் ஒற்றை எலெக்ட்ரான் இணைப்பைக் (singlet linkage) கொண்டு, PCl_5-ன் அமைப்பை மாற்றிப் பின்வருமாறு குறிக்கலாம் என்றார்.



(I)



(II)

(சிட்ஜ்விக் வாய்பாடு)

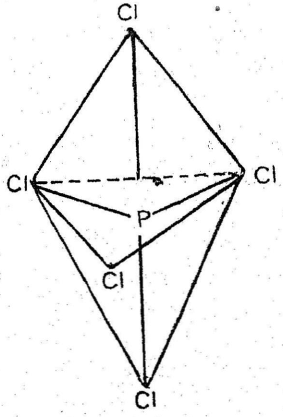
எனவே, பாஸ்பரத்துடன் இணைந்துள்ள ஐந்து குளோரின் அணுக்களில் இரண்டு மட்டும் வேறுபட்ட முறையில் இணைந்துள்ளன என

அறியப்படுகிறது. இரண்டு குளோரின் அணுக்களின் இந்த வேறுபட்ட இணைப்பு, PCl_5ஐ சூடு செய்யும்போது இரண்டு குளோரின் அணுக்கள் மட்டும் விலக்கப்படுகின்றன என்ற நிகழ்ச்சியை நன்கு விளக்குகிறது.

$$PCl_5 \rightleftharpoons PCl_3 + Cl_2$$

(ii) PCl_5-ல் பாஸ்பரத்தின் இணைதிறன் ஐந்து என்ற அடிப்படையில் பாராக்கார் (parachor) மதிப்பைக் கணக்கிட்டால் 309·2 ஆக இருக்கிறது; பாஸ்பரத்துடன் மூன்று குளோரின் அணுக்கள் சக பிணைப்பையும் இரண்டு குளோரின் அணுக்கள் ஒற்றை எலெக்ட்ரான் பிணைப்பையும் கொண்டுள்ளன என்ற அடிப்படையில் கணக்கிட்டால், பாராக்காரின் மதிப்பு 286ஆக இருக்கிறது. இவ்விரண்டில் பின்னதின் (II) மதிப்பு, PCl_5-க்கு சோதனை மூலம் கண்டறியப்பட்டு பாராக்காரின் மதிப்பிற்கு (282·5) ஒத்துக் காணப்படுகிறது. எனவே PCl_5 அமைப்பு (II)வையே பெற்றிருக்க வேண்டும் என அறியப்படுகிறது.

(iii) பாஸ்பரஸ் பென்டா குளோரைடின் அமைப்பைப் பின் வருமாறு குறிக்கலாம் :



ஆவிநிலையில் PCl_5ன் அமைப்பு

இவ்வமைப்பில் மூன்று பிணைப்பு நீளங்கள் (bond length) 2·01$A°$ ஆகவும், இரண்டு பிணைப்பு நீளங்கள் 2·07$A°$ஆகவும் இருக்கிறது; இதுவும் PCl_5-ல் இரண்டு குளோரின் அணுக்கள் மற்ற மூன்றினின்று வேறுபட்டிருக்கின்றன என்ற கருத்தை வலியுறுத்துவதாக அமைந்துள்ளது.

பாஸ்பரஸ் டிரைபுரோமைடு, PBr_3 **(Phosphorus tribromide):** பாஸ்பரஸ் புரோமினுடன் சேரும்பொழுது பயங்கரமான

வெடித்தல் ஏற்படுவதனுல், PBr_3 பின்கண்ட முறைகளில் தயாரிக்கப் படுகிறது: (a) புரோமின் ஆவியைக் கார்பன் டைஆக்ஸைடுடன் நன்ருக நீர்த்துப் பின் உலர்ந்த பாஸ்பரத்துடன் வினைப்படுத்துதல்; (b) புரோமின், பாஸ்பரஸ் கார்பன் டைசல்ஃபைடு கரைசல்களைத் தனித் தனியே தயாரித்துப் பின் ஒன்ருகச் சேர்த்தல்.

இது ஒரு நிறமற்ற 174°-ல் கொதிக்கும் திரவம்; நீராற் பகுக்கப் படும்போது, H_3PO_3 உண்டாகிறது.

$$PBr_3+3H_2O \rightarrow H_3PO_3+3HBr$$

பாஸ்பரஸ் பென்டாபுரோமைடு, PBr_5 (Phosphorus pentabromide): புரோமினை நன்ருகக் குளிரச்செய்யப்பட்ட PBr_3வுடன் வினைப்படுத்தி இது தயாரிக்கப்படுகிறது; இது மஞ்சள் நிறப் படிகங்களாய் உள்ளன. நீருடன் பாஸ்போரைல் புரோமைடைத் தருகிறது.

$$PBr_5+H_2O \rightarrow POBr_3+2HBr$$

பாஸ்பரஸ் டிரை அயோடைடு, PI_3 (Phosphorus tri-iodide): கார்பன் டைசல்ஃபைடு கரைசலில் 1 : 12·3 விகிதத்தில் பாஸ்பரத்தையும் அயோடினையும் வினைப்படுத்திஞல், PI_3 உண்டாகிறது; இது சிவப்பு நிறப் படிகங்களாய் உள்ளன. எல்லா டிரை ஹேலைடுகளைப்போல இதுவும் நீருடன் H_3PO_3ஐத் தருகிறது. பாஸ்பரஸ் பென்டாஅயோடைடு இருப்பதாகத் தெரியவில்லை.

பாஸ்பரஸ் டை அயோடைடு, P_2I_4 (Phosphorus di-iodide): கார்பன் டைசல்ஃபைடு கரைசலில் 1 : 8·2 என்ற விகிதத்தில் பாஸ்பரத்தையும் அயோடினையும் வினைப்படுத்திஞல், P_2I_4 உண்டாகிறது; இது மஞ்சள் நிறமான படிகப் பொருள்; நீருடன் சிதைந்து, HI H_3PO_3, சிவப்புப் பாஸ்பரம் ஆகியவற்றைத் தருகிறது.

பாஸ்பரஸ் ஆக்ஸிஹாலைடுகள் (Oxyhalides of phosphorus): பாஸ்பரஸ் $POCl$, $POCl_3$ என்ற இரண்டு ஆக்ஸிகுளோரைடுகளைத் தருகிறது. பாஸ்பரஸ் ஆக்ஸிகுளோரைடை, $POCl$ தயாரிப்பதற்கு PCl_3 நீருடன் வினைப்படுத்தப்படுகிறது.

$$PCl_3+H_2O \rightarrow POCl+2HCl$$

இது ஒரு மஞ்சள் நிற, நீரை உறிஞ்சக்கூடிய திண்மம்; குளோரினுடன் பாஸ்பாரிக் குளோரைடை, $POCl_3$ தருகிறது. $POCl_3$ஐத் தயாரிக்க PCl_5வுடன் நீர் வினைப்படுத்தப்படுகிறது.

$$PCl_5+H_2O \rightarrow POCl_3+2HCl$$

இது எளியமுறையில் PCl_3வுடன் $KClO_3$ஐ சேர்த்துக் காய்ச்சி வடித்துத் தயாரிக்கப்படுகிறது.

$$3PCl_3 + KClO_3 \rightarrow 3POCl_3 + KCl$$

இது ஒரு நிறமற்ற திரவம்; நீருடன் வினைப்பட்டு ஆர்த்தோ பாஸ்பாரிக் அமிலத்தைத் தருகிறது.

$$POCl_3 + 3H_2O \rightarrow H_3PO_4 + 3HCl$$

இது PCl_5ஐ போன்று தீவிரமாக வினைப்படாமல் இருப்பதனால், கரிம வேதியியலில் ஹைடிராக்ஸைடு உறுப்பை இடப்பெயர்ச்சி அடையச் செய்வதற்கு ஒரு சிறந்த கரணியாகப் பயன்படுகிறது. பாஸ்பரஸ் POF_3, $POBr_3$ ஆகிய சேர்மங்களையும் தருகிறது.

பாஸ்பரஸ் ஆக்ஸைடுகள் (Oxides of phosphorus)

பாஸ்பரஸ் மூன்று ஆக்ஸைடுகளைத் தருகிறது; அவைகள் (i) பாஸ்பரஸ் டிரை ஆக்ஸைடு, P_2O_3 (P_4O_6), (ii) பாஸ்பரஸ் டெட்ரா ஆக்ஸைடு, P_2O_4 (P_4O_8), (iii) பாஸ்பரஸ் பென்டாக்ஸைடு, P_2O_5 (P_4O_{10}).

பாஸ்பரஸ் டிரைஆக்ஸைடு, P_2O_3 (Phosphorus trioxide): பாஸ்பரத்தை மெதுவாக ஆக்ஸிஜனேற்றம் அடையச் செய்து இதைத் தயாரிக்கலாம்; பாஸ்வரத்தைப் போதுமான அளவு காற்றில் எரித்தும் இதைத் தயாரிக்கலாம். வெப்பநிலையை 60°-ல் இருக்கச் செய்வதன் மூலம் குளிர்காலத்தில் P_2O_3ஐ ஆவிநிலையிலேயே இருக்கும்படி செய்யப்படுகிறது; இத்துடன் P_2O_5 உண்டாகி இருக்குமேயானால், அதைக் கண்ணாடிப் பஞ்சைக் கொண்டு குளிர்கலன் குழாயிலேயே தங்கும்படி செய்யப்படுகிறது. எனவே, P_2O_3 ஆவி மட்டும் வெளிப்பட்டு, உறைகலவையினால் குளிர்ச்சியடைந்து மெழுகு போன்ற பொருளாகக் கிடைக்கிறது. இது வெள்ளைப் பூண்டின் மணமுடையது.

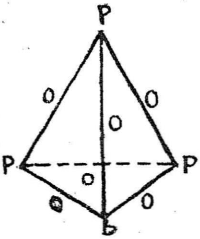
உருகுநிலை 23·5°; கொதிநிலை 173·1°; குளிர்ந்த நீருடன் வினைப்பட்டுப் பாஸ்பரஸ் அமிலத்தைத் தருகிறது; ஆனால், சூடான நீருடன் வினைப்படும்போது, எரியக்கூடிய பாஸ்பீனைத் தருகிறது.

$$P_2O_3 + 3H_2O \rightarrow 2H_3PO_3$$
$$2P_2O_3 + 6H_2O \rightarrow PH_3 + 3H_3PO_4$$

இது காற்றில் ஏற்றம் அடைந்து P_2O_5ஐத் தருகிறது; பென்ஸீன், குளோரோஃபாரம் போன்ற கரைப்பான்களில் கரைகிறது. ஆல்கஹாலுடன் வீரியமாக வினைப்படுகிறது. குளோரினில் தானாக எரிந்து $POCl_3$, PO_2Cl ஆகியவற்றைத் தருகிறது.

அமைப்பு: இதன் ஆவி அடர்த்தி, உறைநிலை தாழ்வு ஆகியவற்றிலிருந்து P_4O_6 என்ற இரட்டை வாய்பாட்டை இது பெற்றிருக்க

வேண்டும் என அறியப்படுகிறது. இதன் நான்முக அமைப்பைப் பின் வருமாறு குறிக்கலாம் :

$[P_4O_6] \rightarrow$ 

நான்முகியின் நான்கு மூலைகளில் நான்கு பாஸ்பரஸ் அணுக்களும், ஆறு விளிம்புகளுக்குச் சற்று மேலாக மையத்தில் ஆறு ஆக்ஸிஜன் களும் இருக்கின்றன. எலெக்ட்ரான் விளிம்பு வளைவு (diffraction) சோதனை இந்த அமைப்பை வலியுறுத்துகிறது.

பாஸ்பரஸ் டெட்ரா ஆக்ஸைடு, P_2O_4 (phosphorus tetroxide): பாஸ்பரத்தை ஒரு மூடிய குழாயில், 290°-க்குத் தேவையான அளவு இல்லாத காற்றில் சூடு செய்தால், P_2O_3யும் P_2O_5ம் உண்டாகின்றன. இவைகள் பின் ஒன்று சேர்ந்து P_2O_4ஐத் தருகின்றன.

$$P_2O_3 + P_2O_5 \rightarrow 2P_2O_4$$

பாஸ்பரஸ் டிரைஆக்ஸைடை மூடிய குழாயில் 440°-க்குச் சூடு செய்தும் இதைப் பெறலாம்.

$$4P_2O_3 \rightarrow 3P_2O_4 + 2P$$

இது ஒரு நிறமற்ற திண்மம். வெற்றிடச் சூழ்நிலையில் 180°-ல் பதங்கமாகிறது. நீரில் கரைந்து வீரிய அமிலக் கரைசலைத் தருகிறது. இக் கரைசல் $KMnO_4$ கரைசலை நிறமற்றதாக்குகிறது; சில்வர் நைட்ரேட்டுடன் கருநிற வீழ்படிவைத் தருகிறது.

பாஸ்பரஸ் பென்டாக்ஸைடு P_2O_5 (P_4O_{10}) (Phosphorus pentoxide) : பாஸ்பரத்தை அதிக அளவு ஆக்ஸிஜனில் எரித்தால் இது கிடைக்கிறது.

$$P_4 + 5O_2 \rightarrow 2P_2O_5$$

இது ஒரு மிகச் சிறந்த நீர் உறிஞ்சும் கரணியாகும். எனவே, வாயுக்களை உலர்த்துவதற்கும் நீரிலிகளைத் தயாரிப்பதற்கும் இது பயன் படுகிறது.

$$2HNO_3+P_2O_5 \rightarrow 2HPO_3+N_2O_5$$
$$H_2SO_4+P_2O_5 \rightarrow 2HPO_3+SO_3$$
$$2CH_3COOH+P_2O_5 \rightarrow 2HPO_3+(CH_3CO)_2O$$

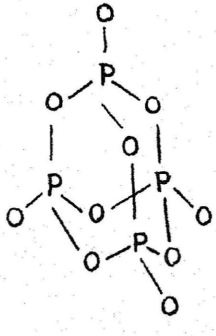
இது ஒரு வெண்மையான திண்மம்; இவ்வாக்ஸைடு அமிலத் தன்மையுடையது; சிறிதளவு நீருடன் மெட்டா பாஸ்பாரிக் அமிலத்தைத் தருகிறது. இக் கரைசலை மிகையான நீருடன் கொதிக்கவைத்தால் மெட்டா அமிலம் ஆர்த்தோ பாஸ்பாரிக் அமிலமாக மாறுகிறது.

$$P_2O_5+H_2O \rightarrow 2HPO_3$$
$$HPO_3+H_2O \rightarrow H_3PO_4$$

இது கார்பனுடன் சேர்ந்து சூடு செய்யும்பொழுது சிவப்புப் பாஸ்பரமாக ஒடுக்கப்படுகிறது.

$$P_2O_5+5C \rightarrow 2P+5CO$$

எலெக்ட்ரான் விளிம்பு வளைவுச் சோதனை, இது ஆவி நிலையில் P_4O_{10} வாய்பாட்டைப் பெற்றிருப்பதாகக் காட்டுகிறது. இதன் அமைப்புப் பின்வருமாறு:



ஒவ்வொரு பாஸ்பரமும் நான்முக வடிவில் நான்கு ஆக்ஸிஜன்களால் சூழப்பட்டிருக்கிறது.

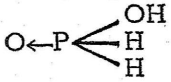
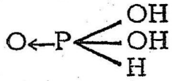
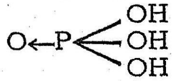
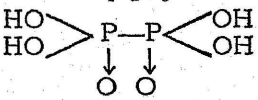
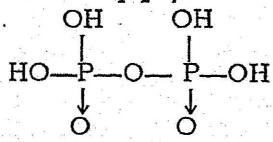
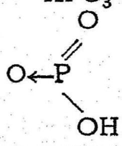
பாஸ்பரஸ் பெர்ஆக்ஸைடு P_2O_6 (phosphorus peroxide): ஆக்ஸிஜனுடன் பாஸ்பரஸ் பென்டாக்ஸைடை மின் இறக்கக் குழாயின் வழியாகச் செலுத்தி இது தயாரிக்கப்படுகிறது.

$$2P_2O_5+O_2 \rightarrow 2P_2O_6$$

இது ஓர் ஊதா நிறத் திண்மம்; நீருடன் வினைப்பட்டு $H_4P_2O_8$ என்ற பெர்பாஸ்பாரிக் அமிலத்தை உண்டாக்குகிறது.

பாஸ்பரத்தின் ஆக்ஸி அமிலங்களும் உப்புகளும்
(Oxy acids and salts of Phosphorus)

பாஸ்பரத்தின் ஆக்ஸி அமிலங்களை ‘அஸ்’ (ous) அமிலங்கள், ‘இக்’ (ic) அமிலங்கள் என இரண்டு வகைகளாகப் பிரிக்கலாம். சில முக்கியப் பாஸ்பரஸ் அமிலங்களும், அவைகளின் அயனிகளும் கீழ்க் கண்ட அட்டவணையில் கொடுக்கப்பட்டுள்ளன :

ஆக்ஸி அமிலங்கள்	வாய்பாடு	அயனிகள்
(1) ஹைப்போ பாஸ்வரஸ் அமிலம் (Hypophosphorus acid)	H_3PO_2 	$[PO_2H_2]^-$
(2) பாஸ்பரஸ் அமிலம் (Phosphorous acid)	H_3PO_3 	$[PO_3H]^{--}$
(3) பாஸ்பாரிக் அமிலம் (Phosphoric acid)	H_3PO_4 	$[PO_4]^{-3}$
(4) ஹைப்போ பாஸ்பாரிக் அமிலம் (Hypophosphoric acid)	$H_4P_2O_6$ 	$[P_2O_6]^{-4}$
(5) பைரோ பாஸ்பாரிக் அமிலம் (Pyrophosphoric acid)	$H_4P_2O_7$ 	$[P_2O_7]^{-4}$
(6) மெட்டா பாஸ்பாரிக் அமிலம் (Metaphosphoric acid)	HPO_3 	$[PO_3]^-$

'அஸ்' அமிலங்கள் குறைந்த உருகு நிலையைப் பெற்றுள்ளன. மேலும் இவைகள் ஹைட்ரஜனைவிடச் சிறந்த ஆக்ஸிஜன் ஒடுக்கிகளாகச் செயல்புரிகின்றன; எனவே, நீரில் நிலையானவை அல்ல; நீரில் சமவீதச் சிதைவு (disproportionation) அடைந்து PH_3ஐயும், H_3PO_4ஐயும் தருகின்றன. 'இக்' வகையைச் சேர்ந்த அமிலங்களுள் ஆர்த்தோ பாஸ்பாரிக் அமிலம் மிக நிலையானது; மற்ற எல்லா ஆக்ஸி அமிலங்களும் நீராற் பகுக்கப்படும்பொழுது, ஆர்த்தோ பாஸ்பேட்டு அயனியை (PO_4^{-3}) இறுதியில் தருகின்றன.

ஹைப்போ பாஸ்பரஸ் அமிலம் H_3PO_2 **(Hypophosphorus acid):** பாஸ்பரத்துடன் (பரைட்டா கரைசலை) $Ba(OH)_2$ கரைசலைச் சேர்த்துக் கொதிக்க வைத்தால், பேரியம் ஹைப்போ பாஸ்பைட்டும் பாஸ்பீனும் கிடைக்கிறது; இந்த வீழ்படிவுடன் கணக்கிடப்பட்ட அளவு சல்ஃப்யூரிக் அமிலத்தைச் சேர்த்தால், ஹைப்போ பாஸ்பரஸ் அமிலம் உண்டாகிறது.

$$3Ba(OH)_2+8P+6H_2O \rightarrow 3Ba(H_2PO_2)_2+2PH_3$$
$$Ba(H_2PO_2)_2+H_2SO_4 \rightarrow BaSO_4\downarrow +2H_3PO_2$$

இது வீரியமுள்ள ஒருப்புமூல (mono basic) அமிலம். பின்வருமாறு அயனியாகிறது:

$$H_3PO_2 \rightarrow H^+ + H_2PO_2^-$$

இது 0°-க்குக் குறைந்த வெப்ப நிலையில் திண்மமாக இருக்கிறது; நன்றாகச் சூடுசெய்தால் சமவீதச் சிதைவு அடைந்து பாஸ்பீனையும் பாஸ்பாரிக் அமிலத்தையும் தருகிறது.

$$2H_3PO_2 \rightarrow PH_3+H_3PO_4$$

இது ஒரு சிறந்த ஆக்ஸிஜன் ஒடுக்கியாகும்; சில்வர் நைட்ரேட்டைச் சில்வராகவும், மெர்க்குரிக் குளோரைடை மெர்க்குரியாகவும், குளோரினை ஹைட்ரோகுளோரிக் அமிலமாகவும் ஒடுக்குகிறது.

(a) $4AgNO_3+H_3PO_2+2H_2O \rightarrow 4Ag+4HNO_3+H_3PO_4$

(b) $4HgCl_2+H_3PO_2+2H_2O \rightarrow 2Hg_2Cl_2+4HCl+H_3PO_4$

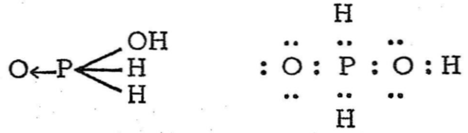
$2Hg_2Cl_2+H_3PO_2+2H_2O \rightarrow 4Hg+4HCl+H_3PO_4$

(c) $2Cl_2+H_3PO_2+2H_2O \rightarrow 4HCl+H_3PO_4$

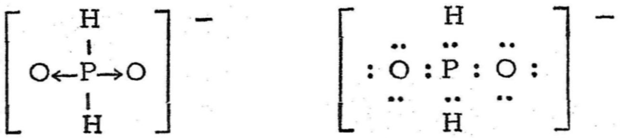
இது காப்பர் உப்புக் கரைசல்களிலிருந்து காப்பர் ஹைட்ரைடு வீழ்படிவை விலக்குகிறது.

$$H_3PO_2+CuSO_4+2H_2O \rightarrow H_3PO_4+H_2SO_4+CuH_2$$

ஹைப்போ பாஸ்பரஸ் அமிலத்தின் உப்புகளை, ஹைப்போ பாஸ்பைட்டுகள் என்பர். இவ்வுப்புகள் நீர், ஆல்கஹால் ஆகியவற்றில் கரையும்; இவைகளும் மேற்கண்ட ஒடுக்கும் பண்புகளைப் பெற்றிருக்கின்றன. இதன் அமைப்பைப் பின்வருமாறு குறிக்கலாம்:



ஹைப்போ பாஸ்பைட்டு அயனியின் அமைப்பு:



பாஸ்பரஸ் அமிலம், H_3PO_3 (Phosphorous acid): பாஸ்பரஸ் ட்ரைகுளோரைடை நீராற் பகுத்து அல்லது பாஸ்பரஸ் ட்ரைஆக்ஸைடை நீரில் கரைத்து இவ்வமிலம் தயாரிக்கப்படுகிறது.

$$PCl_3+3H_2O \rightarrow H_3PO_3+3HCl$$

$$P_2O_3+3H_2O \rightarrow 2H_3PO_3$$

பாஸ்பரஸ் ட்ரைகுளோரைடை ஆக்ஸாலிக் அமிலத்துடன் சூடு செய்தும் இவ்வமிலத்தைத் தயாரிக்கலாம்.

$$PCl_3+3H_2C_2O_4 \rightarrow H_3PO_3+3CO_2+3CO+3HCl$$

இது படிக வடிவிலுள்ள பொருள்; நீர்க்கும் தன்மையுடையது; சூடுசெய்யப்படும்போது பாஸ்பீனாகவும் பாஸ்பாரிக் அமிலமாகவும் சிதைக்கப்படுகிறது.

$$4H_3PO_3 \rightarrow 3H_3PO_4+PH_3$$

பாஸ்பரஸ் பென்டா குளோரைடுடன் வினைப்படுத்தினால், இது பாஸ்பரஸ் ட்ரைகுளோரைடையும், ஆக்ஸிகுளோரைடையும் தருகிறது.

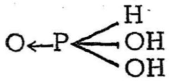
$$H_3PO_3+3PCl_5 \rightarrow PCl_3+3POCl_3+3HCl$$

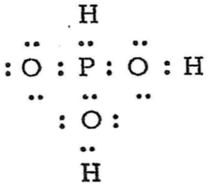
பாஸ்பரஸ் அமிலமும் அதன் உப்புகளாகிய பாஸ்பைட்டுகளும் (phosphites) சிறந்த ஆக்ஸிஜன் குறைப்பான்களாகும். இவைகள் எளிதில் பாஸ்பாரிக் அமிலமாகவும் பாஸ்பேட்டுகளாகவும் ஏற்றம் அடைகின்றன. வெள்ளி நைட்ரேட்டுக் கரைசலை வெள்ளியாகவும், சல்ஃப்யூரிக் அமிலத்தை சல்ஃபர் டைஆக்ஸைடாகவும் ஒடுக்குகிறது.

$$2AgNO_3+H_3PO_3+H_2O \rightarrow 2Ag+H_3PO_4+2HNO_3$$

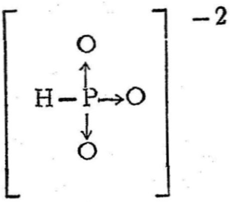
$$H_2SO_4+H_3PO_3 \rightarrow H_3PO_4+SO_2+H_2O$$

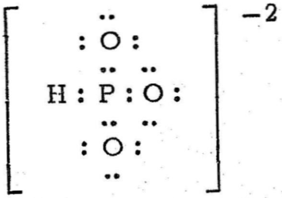
அமைப்பு : பாஸ்பரஸ் அமிலம் இரு காரத்துவமுடைய அமில மாகும். எனவே, இதன் அமைப்பு :





பாஸ்பைட்டு அய்னியின் அமைப்பு :





பாஸ்பாரிக் அமிலம், H_3PO_4 **(Phosphoric acid) :** (i) பாஸ்பரஸ் பென்டாக்ஸைடை நீரில் கொதிக்கவைத்து அல்லது பாஸ்பரஸ் பென்டா குளோரைடை நீராற் பகுத்தலுக்கு உட்படுத்தி இவ்வமிலம் சோதனைச் சாலையில் தயாரிக்கப்படுகிறது.

$$P_2O_5 + 3H_2O \rightarrow 2H_3PO_4$$
$$PCl_5 + 4H_2O \rightarrow H_3PO_4 + 5HCl$$

(ii) சிவப்புப் பாஸ்பரத்துடன் சிறிது அயோடின் வேக மாற்றியைச் சேர்த்து, பின் பாதி நீரும் பாதி அடர் நைட்ரிக் அமிலமும் கொண்ட கலவை விட்டு நீர்த்தொட்டியின்மீது சூடு செய்தால், பாகு (syrupy) போன்ற பாஸ்பாரிக் அமிலம் உண்டாகிறது ; இதை அடர்ப்பித்து பின் குளிரச் செய்தால் நிறமற்ற படிகவடித்தான பாஸ்பாரிக் அமிலம் கிடைக்கிறது.

$$P + 5HNO_3 \rightarrow H_3PO_4 + 5NO_2 + H_2O$$

(iii) வாணிப முறையில் இது எலும்புச் சாம்பலில் இருந்து தயாரிக்கப்படுகிறது.

$$Ca_3(PO_4)_2 + 3H_2SO_4 \rightarrow 2H_3PO_4 + 3CaSO_4$$

பண்புகள் : இது நீரில் அதிக அளவில் கரையக்கூடியது ; விரும்பத்தக்க அமிலச் சுவையுடையது. நீரற்ற நிலையில் இது 42·3°-ல் உருகும். இதைச் சூடுசெய்தால் பின்வரும் வினைகள் நிகழ்கின்றன :

$$H_3PO_4 \xrightarrow[\Delta]{220^\circ} H_4P_2O_7 \xrightarrow[\text{செஞ்சூடு}]{} 2HPO_3 \xrightarrow{\Delta} P_2O_5$$

இது மூன்று காரத்துவமுடைய அமிலமாக இருத்தலால், மூன்று வகையான உப்புகளைத் தருகிறது. அவை: Na_3PO_4, $NaHPO_4$, NaH_2PO_4.

ட்ரைசோடியம் பாஸ்பேட்டு, Na_3PO_4 $(12H_2O)$ (Trisodium phosphate): இது காரத் தன்மையுடையது; பினுப்தலின் நிறங் காட்டியுடன் திண்மையான ரோஜா சிவப்பு நிறத்தைத் தருகிறது. இது வேவிலைட்டு (wavellite) என்ற கனிமத்துடன் நீரற்ற Na_2CO_3 ஐச் சேர்த்து உருக்குதல் மூலம் தயாரிக்கப்படுகிறது.

$$AlPO_4+2Na_2CO_3 \rightarrow NaAlO_2+Na_3PO_4+2CO_2$$

இது கடின நீரை மென்னீராக்குவதற்குப் பயன்படுகிறது. இது பால்மமாக்கும் (emulsifying) பண்புகளைப் பெற்றிருப்பதனுல் சோப்புப் பவுடர்களைத் தயாரிக்கவும் பயன்படுத்தப்படுகிறது.

டைசோடியம் ஹைட்ரஜன் பாஸ்பேட்டு, Na_2HPO_4 $(12H_2O)$: இது நடுநிலைத் தன்மையுடையதாக இருக்கிறது; பினுப்தலீனுடன் மிகவும் லேசான ரோஜா சிவப்பு நிறத்தைத் தருகிறது; நீரில் கரையும். இதை 300°-க்குச் சூடு செய்தால் சோடியம் பைரோபாஸ்பேட்டைத் தரு கிறது.

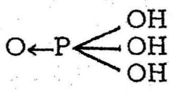
$$2Na_2HPO_4 \xrightarrow[\Delta]{300^\circ} Na_4P_2O_7+H_2O$$

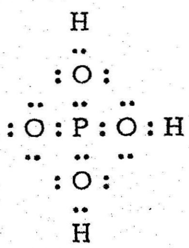
சோடியம் டைஹைட்ரஜன் பாஸ்பேட்டு, NaH_2PO_4 (H_2O) (Sodium dihydrogen phosphate): இது அமிலத் தன்மை யுடையது. பினுப்தலீனுடன் நிறத்தைத் தருவதில்லை; நீரில் கரையும். சூடு செய்தால் $NaPO_3$ஐத் தருகிறது.

$$NaH_2PO_4 \xrightarrow{\Delta} NaPO_3+H_2O$$

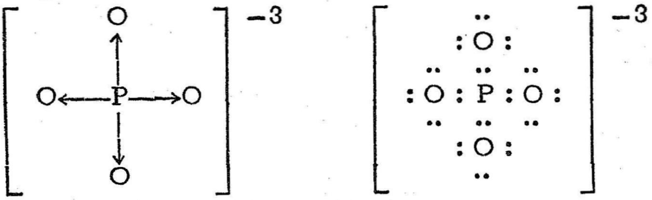
இது கார்பனேட்டு, பைகார்பனேட்டு ஆகியவற்றிலிருந்து கார்பன் டைஆக்ஸைடை விலக்குகிறது; எனவே, ரொட்டி செய்யப் பயன்படு கிறது.

பாஸ்பாரிக் அமிலத்தின் அமைப்பு: இது மூன்று காரத்துவமுடைய அமிலம்; மூன்று வகையான சோடியம் உப்புகளைத் தருகிறது. எனவே, இதன் அமைப்பு:





பாஸ்பேட்டு அயனி :



ஹைப்போ பாஸ்பாரிக் அமிலம், $H_4P_2O_6$ **(Hypo phosphoric acid) :** வெள்ளைப் பாஸ்பரத்தை நீரில் வைத்து அதனுள் காற்றைச் செலுத்துவதன் மூலம் இதைத் தயாரிக்கலாம். மேலும் சிறந்த முறையில் பின்வருமாறு தயாரிக்கலாம் :

$$\text{சிவப்பு } P + NaClO_2 \xrightarrow[CH_3COONa]{O_2\text{ஏற்றம்}} Na_2H_2P_2O_6 \xrightarrow{(CH_3COO)_2Pb}$$

$$PbH_2P_2O_6 \downarrow \xrightarrow{H_2S} PbS \downarrow + H_4P_2O_6$$

இதைச் சூடு செய்தால், பின்வருமாறு சிதைகிறது :

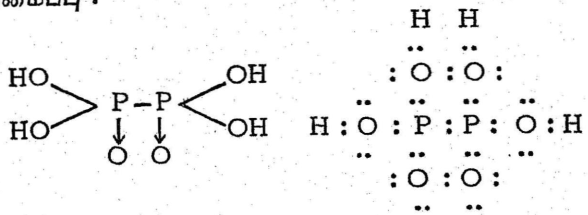
$$H_4P_2O_6 \rightarrow H_3PO_3 + HPO_3$$

இது 180°-ல் சிதைந்து பாஸ்பீனைத் தருகிறது; நீராற் பகுக்கப்பட்டு, பாஸ்பரஸ், பாஸ்பாரிக் அமிலங்களைத் தருகிறது; இவ் வினை அமிலங்களின் முன்னிலையில் நடைபெறுகிறது.

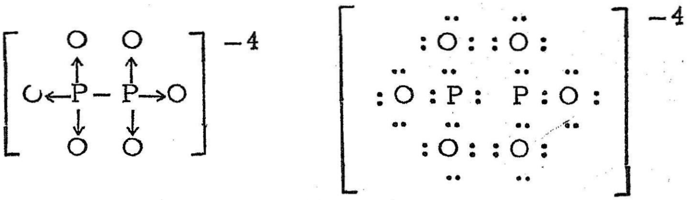
$$H_4P_2O_6 + H_2O \xrightarrow{HNO_3} H_3PO_3 + H_3PO_4$$

இது ஒரு வீரியம் குறைந்த ஆக்ஸிஜன் ஒடுக்கி; இது நான்கு காரத்துவமுடைய அமிலம்; நான்கு வகையான உப்புகளைத் தருகிறது.

அமைப்பு : ஹைப்போ பாஸ்பாரிக் அமிலம் ஈத்தைல் ஆல்கஹாலுடன் வினைப்படும்போது $(C_2H_5)_4P_2O_6$-ஐத் தருகிறது; எனவே, இது இரட்டை வாய்பாட்டைப் பெற்றிருக்கவேண்டும் என அறியப்படுகிறது. இது H_2PO_3 வாய்பாட்டைப் பெற்றிருக்குமேயானால், ஆல்கஹாலுடன் வினைப்படும்போது $(C_2H_5)_2P_2O_6$ சேர்மத்தைக் கொடுத்திருக்கவேண்டும்; ஆனால், இச் சேர்மம் உண்டாவதில்லை. எனவே, இதன் அமைப்பு :



இதன் அயனி :



ஹைப்போ பாஸ்பாரிக் அமிலத்தின் டயாகாந்தத் தன்மை, மேற் கண்ட இரட்டை வாய்பாடுதான் சரியானது என்ற கருத்தை மேலும் வலுப்படுத்துகிறது. இது H_2PO_3 என்ற ஒற்றை வாய்பாட்டைப் பெற்றிருக்குமேயானால், பிணைப்புகளின் எண்ணிக்கையைப் பின் வருமாறு கணக்கிடலாம் :

மொத்த இணைதிறன் எலெக்ட்ரான்கள் = 5+18+2=25

எண் எலெக்ட்ரான் கொள்கைக்குத் தேவைப்படும் எலெக்ட்ரான்கள் } = 32

∴ பிணைப்புகளின் எண்ணிக்கை = $\frac{1}{2}$ (32−25) = $3\frac{1}{2}$

இவ்வித அமைப்பு ஒற்றை எலெக்ட்ரானைப் பெற்றிருக்கவேண்டும்; அவ்வாறு பெற்று இருக்குமேயானல், பாரா காந்த சக்தியுடையதாக இருக்கவேண்டும்; ஆனல், ஹைப்போ பாஸ்பாரிக் அமிலமோ டயா காந்தத் தன்மையுடையதாக இருக்கிறது. இரட்டை வாய்பாட்டைப் பெற்றிருந்தால்தான், இது இத் தன்மையைப் பெற்றிருக்க முடியும். எனவே, மேற்கண்ட அமைப்பையே சரியானதாகக் கொள்ளலாம்.

பைரோ பாஸ்பாரிக் அமிலம், $H_4P_2O_7$ (Pyro phosphoric acid): (i) ஆர்த்தோ பாஸ்பாரிக் அமிலத்தை 220°-க்குச் சூடு செய்தால் இது கிடைக்கிறது.

$$2H_3PO_4 \rightarrow H_4P_2O_7 + H_2O$$

(ii) ஆர்த்தோ பாஸ்பாரிக் அமிலத்தையும் மெட்டா பாஸ்பாரிக் அமிலத்தையும் சேர்த்து 100°-க்குச் சூடு செய்தும் இதைப் பெறலாம் :

$$H_3PO_4 + HPO_3 \rightarrow H_4P_2O_7$$

(iii) இதன் சோடியம் உப்பிலிருந்தும் பின்வருமாறு இதைத் தயாரிக்கலாம் :

$$Na_4P_2O_7 + 2Pb(CH_3COO)_2 \rightarrow Pb_2P_2O_7 + 4CH_3COONa$$

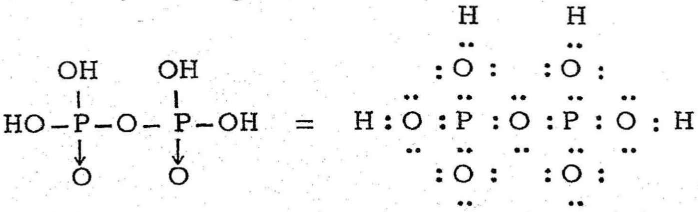
$$Pb_2P_2O_7 + 2H_2S \rightarrow H_4P_2O_7 + 2PbS$$

இது ஒரு படிகவடித்தான திண்மம்; நீருடன் கொதிக்க வைத்தால் மீண்டும் ஆர்த்தோ பாஸ்பாரிக் அமிலம் கிடைக்கிறது; நான்கு காரத்துவமுடைய அமிலம்; இருப்பினும், இரண்டு வகையான ($Na_4P_2O_7$, $Na_2H_2P_2O_7$) உப்புகளையே தருகிறது. இதன் உப்புகள் பைரோ பாஸ்பேட்டுகள் எனப்படுகின்றன. டைசோடியம் ஹைட்ரஜன் பாஸ்பேட்டை 240°-க்குச் சூடு செய்தால் சோடியம் பைரோ பாஸ்பேட்டு உண்டாகிறது.

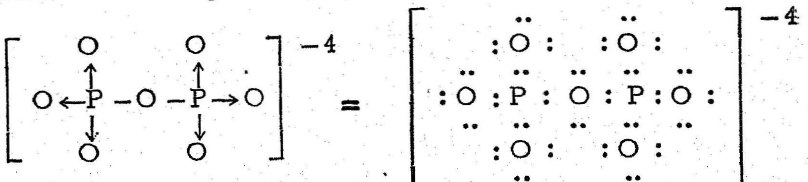
$$2Na_2HPO_4 \rightarrow Na_4P_2O_7 + H_2O$$

பைரோ பாஸ்பேட்டுகள் சில்வர் நைட்ரேட்டுடன் வெள்ளை நிற வீழ்படிவைத் தருகின்றன; ஆனால், ஆர்த்தோ பாஸ்பேட்டுகள் மஞ்சள் நிற வீழ்படிவைத் தருகின்றன. எனவே, இச்சோதனை மூலம் பைரோ பாஸ்பேட்டை ஆர்த்தோ பாஸ்பேட்டிலிருந்து வேறுபடுத்தி அறியலாம். பாஸ்பேட்டுகளை மக்னீசியம் பைரோ பாஸ்பேட்டு வீழ்படிவாக, $Mg_2P_2O_7$ செய்து எடையறியலாம்.

அமைப்பு: இது நான்கு காரத்துவமுடைய அமிலமானதால் இதன் அமைப்புப் பின்வருமாறு:



பைரோ பாஸ்பேட்டு அயனி:



மெட்டாபாஸ்பாரிக் அமிலம், $(HPO_3)_n$ (Meta phosphoric acid): சிறிதளவு நீருடன் P_2O_5 வினைப்படும்போது இது உண்டாகிறது.

$$P_2O_5 + H_2O \rightarrow 2HPO_3$$

ஆர்த்தோ பாஸ்பாரிக் அமிலத்தைச் சிவக்கச் சூடுசெய்வதன் மூலம் இதைத் தயாரிக்கலாம்:

$$H_3PO_4 \xrightarrow{\Delta} HPO_3 + H_2O$$

லெட் மெட்டா பாஸ்பேட்டை நீர்க் கரைசலில் H_2Sவுடன் வினைப் படுத்திப் பெறலாம்.

$$Pb(PO_3)_2+H_2S \rightarrow PbS+2HPO_3$$

இது ஒரு நிறமற்ற கண்ணாடி போன்ற திண்மம் ; சூடான நீருடன் வினைப்பட்டு ஆர்த்தோ பாஸ்பாரிக் அமிலத்தைத் தருகிறது :

$$HPO_3+H_2O \rightarrow H_3PO_4$$

முட்டை ஆல்புமினை இவ்வமிலத்துடன் சேர்த்தால், ஆல்புமின் திரள்கிறது (coagulates) ; சில்வர் நைட்ரேட்டுடன் வெண்மையான $AgPO_3$ வீழ்படிவைத் தருகிறது. இதன் உப்புகளை மெட்டா பாஸ்பேட்டுகள் என்கிறோம். பொட்டாசியம் டை ஹைட்ரஜன் பாஸ்பேட்டைச் சூடு செய்தால் பொட்டாசியம் மெட்டா பாஸ்பேட்டு கிடைக்கிறது :

$$KH_2PO_4 \rightarrow KPO_3+H_2O$$

$(HPO_3)_3$, $(HPO_3)_4$, $(HPO_3)_6$ போன்ற அமிலங்களிலிருந்து பெறக்கூடிய பலபடி மெட்டா பாஸ்பேட்டுகளும் இருக்கின்றன.

சோடியம் ஹெக்சா மெட்டா பாஸ்பேட்டு, $(NaPO_3)_6$ **:** சோடியம் டைஹைட்ரஜன் பாஸ்பேட்டிலிருந்து நீரை அகற்றி, நன்றாக உருகச் செய்து பின் உருகின திரவத்தை வேகமாகக் குளிரச் செய்தால், கண்ணாடி போன்ற சோடியம் ஹெக்சா மெட்டா பாஸ்பேட்டு கிடைக் கிறது ; வேகமாகச் குளிரச் செய்யாவிட்டால் சோடியம் ட்ரை மெட்டா பாஸ்பேட்டுதான் கிடைக்கும் ; இதையும் 700°-க்குச் சூடு செய்தால், $(NaPO_3)_6$ ஆக மாறும் ; இதை கிரஹாம் உப்பு (Graham's salt) என்பர்.

$$NaH_2PO_4 \xrightarrow{22\text{)}°} (NaPO_3)_3 \xrightarrow{700°} (NaPO_3)_6 \xrightarrow[\text{குளிர்வித்தல்}]{\text{உடனடியாக}} \text{கிரஹாம் உப்பு (கண்ணாடி போல)}$$

இது நீரில் நன்றாகக் கரையும் ; இது பின்வருமாறு அணைவுச் சேர்மங்களைத் தரும் தன்மையைப் பெற்றிருத்தலால், கரைசலில் இருந்து Ca^{+2}, Mg^{+2} போன்ற அயனிகளை நீக்கப் பெரிதும் பயன்படு கிறது.

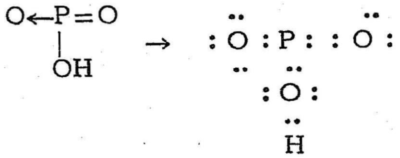
$$(NaPO_3)_6 \rightarrow Na_2[Na_4(PO_3)_6]$$

$$Na_2[Na_4(PO_3)_6]+2CaSO_4 \rightarrow Na_2[Ca_2(PO_3)_6]+2Na_2SO_4$$

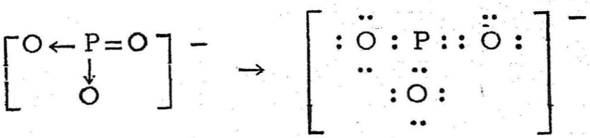
எனவே, $Na(PO_3)_6$-ன் இக் குணத்தைப் பயன்படுத்திக் கடின நீர் மென்னீராக்கப்படுகிறது ; கடின நீருடன் $Na(PO_3)_6$ஐச் சேர்ப்பதன் மூலம், கால்சியம் சோப்பு வீழ்படிவு உண்டாவது தடுக்கப்படுகிறது.

கொதிகலங்களில் படிந்திருக்கும் கால்சியம் கார்பனேட்டு அல்லது சல்பேட்டைக் கரைப்பதற்கும் இது பயன்படுகிறது. இதற்குக் கால்கான் (Calgon) என்ற வேறு பெயரும் உண்டு.

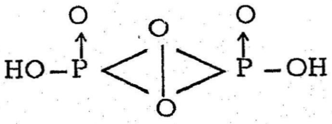
இது ஒரு காரத்துவமுடைய அமிலம். இந்த அடிப்படையில் இதன் அமைப்பைப் பின்வருமாறு குறிக்கலாம் :



மெட்டா பாஸ்பேட்டு அயனி,



ஆவி நிலையில் மெட்டா பாஸ்பாரிக் அமிலம் இரட்டை அமைப்பைப் பெற்றிருப்பதாகக் கருதப்படுகிறது : $(HPO_3)_2$



பெர் ஆக்ஸி அமிலங்கள் (Per oxyacids) : பெர்மோனோ பாஸ்பாரிக் அமிலம் (H_3PO_4), பெர் டைபாஸ்பாரிக் அமிலம் ($H_4P_2O_8$) ஆகிய இரண்டும் பாஸ்பரத்தின் பெர் ஆக்ஸி அமிலங்களாகும். P_2O_5ஐக் குறைந்த வெப்பநிலையில் 30% H_2O_2வுடன் வினைப்படுத்தி, பெர்மோனோ பாஸ்பாரிக் அமிலத்தையும், பைரோ பாஸ்பாரிக் அமிலத்துடன் ஹைட்ரஜன் பெர் ஆக்ஸைடை வினைப்படுத்தி பெர் டைபாஸ்பாரிக் அமிலத்தையும் தயாரிக்கலாம். இவைகள் சிறந்த ஆக்ஸிஜனேற்றிகளாகும்.

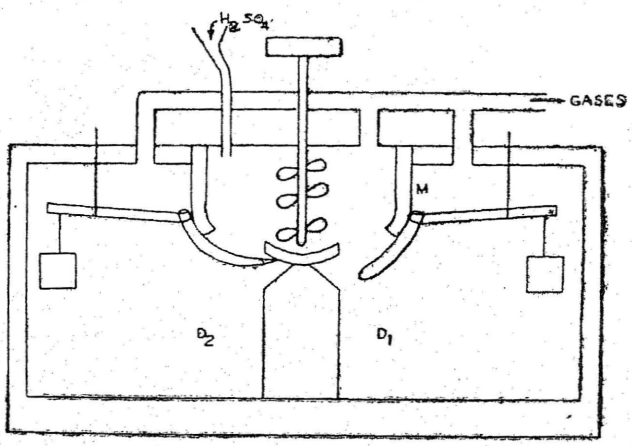
கால்சியம் சூப்பர் பாஸ்பேட்டு (Super phosphate) : பூமியை வளப்படுத்த பாஸ்பேட்டு உரம் மிக இன்றியமையாததாகும். பாஸ்பேட்டுக் கனிமங்களில் முக்கியமான பாறை பாஸ்பேட்டுகள் நீரில் கரையா. பூமியை வளப்படுத்த நீரில் கரையா பாஸ்பேட்டுகளை உபயோகிக்க முடியாது என்ற காரணத்தினால் இவை நீரில் கரையக் கூடிய கால்சியம் டை ஹைட்ரஜன் பாஸ்பேட்டாக $Ca(H_2PO_4)_2$

மாற்றப்படுகிறது; இதற்கு சூப்பர் பாஸ்பேட்டு என்று பெயர். நன்கு பொடியாக்கப்பட்ட பாஸ்பேட்டுப் பாறையை (rock phosphate apatite) சல்ஃப்யூரிக் அமிலத்துடன் வினைப்படுத்தி இது தயாரிக்கப் படுகிறது; நீரில் கரையாத கால்ஸியம் பாஸ்பேட்டை $Ca_3(PO_4)_2$ நீரில் கரையும் பாஸ்பேட்டாக மாற்றும். இந்த முறையில் நிகழும் வினை பின்வருமாறு:

$$Ca_3(PO_4)_2 + 2H_2SO_4 \rightarrow Ca(H_2PO_4)_2 + 2CaSO_4$$

இவ் வினை செவ்வனே நிகழ்ந்து நீரில் கரையும் தன்மையுள்ள $Ca(H_2PO_4)_2$ஐப் பெற, இவ் வினையில் குறிப்பிட்ட அளவு நீரையும் காரீய (லெட்டு) அறை முறையில் பெற்ற சல்ஃப்யூரிக் அமிலத்தையும் பயன்படுத்த வேண்டும்.

படத்தில் காட்டியபடி உள்ள சாதனம் சூப்பர் பாஸ்பேட்டைத் தயார்செய்யப் பயன்படுத்தப்படுகிறது. நன்றாகப் பொடி செய்யப்பட்ட பாஸ்பேட்டுப் பாறை, கணக்கிடப்பட்ட அளவு அடர் கந்தக அமிலத் துடன் சேர்த்து, உருளை வடித்தான கலக்கும் பாத்திரத்தில் வைக்கப்



படம் 19.

படுகிறது. பின் இது கலக்கிகளின் உதவியைக் கொண்டு சில மணி நேரத்திற்கு நன்றாகக் கலக்கப்படுகிறது. இப்பொழுது கலவையைப் படத்தில் காட்டியபடி V_1 அல்லது V_2 வால்வு வழியாக D_2 அல்லது D_1 தொட்டியில் கொட்டி 24 மணி நேரத்திற்கு ஆறவிடப்படுகிறது. சல்ஃப்யூரிக் அமிலத்திற்குப் பதிலாகப் பாஸ்பாரிக் அமிலத்தை உபயோ கித்தால் இரட்டை சூப்பர் பாஸ்பேட்டு (double super phosphate)

கிடைக்கும். தற்கால முறையில் அழுத்தமான சூழ்நிலையில் செயற்படும் கருவியைப் (pressure digester) பயன்படுத்துவதுடன், வினை மூடிய பாத்திரத்தில் நடைபெறும்படி செய்யப்படுகிறது. தேவையான அளவு நீர் இருக்கும்பொழுது நிகழும் வினை பின்வருமாறு :

$$Ca_3(PO_4)_2 \rightarrow Ca_3P_2O_8$$

$$Ca_3P_2O_8 + 2H_2SO_4 + 5H_2O \rightarrow 2[CaSO_4 \cdot 2H_2O] + Ca(H_2PO_4)_2 \cdot H_2O$$

குறைந்த அளவு நீர் இருக்கும்போது,

$$3Ca_3P_2O_8 + 6H_2SO_4 \rightarrow 4H_3PO_4 + Ca_3P_2O_8 + 6CaSO_4$$

$$3H_3PO_4 + Ca_3P_2O_8 \rightarrow 3Ca(H_2PO_4)_2$$

$$3Ca(H_2PO_4)_2 + 3H_2O \rightarrow 3Ca(H_2PO_4)_2 \cdot H_2O$$

இதிலிருந்து கணக்கிட்ட அளவுப்படி நீரைச் சேர்த்து வினைப்படுத்துவதன் அவசியத்தை அறியலாம்.

பண்பறி பகுப்பு : (i) பாஸ்பரஸ் சேர்மத்தை மக்னீசியம் பொடியுடன் சேர்த்துச் சூடு செய்தால், பாஸ்பரம் மக்னீசியத்துடன் இணைந்து Mg_3P_2ஐத் தருகிறது; இதை நீருடன் சேர்த்தால் வெள்ளைப் பூண்டு மணமுடைய பாஸ்பீன் உண்டாகிறது.

(ii) பாஸ்பேட்டுகளை மிகை அளவு நைட்ரிக் அமிலத்தில் கரைத்து, 60°-க்குச் சூடு செய்து அம்மோனியம் மாலிப்டேட்டுக் கரைசலைச் சேர்த்தால், மஞ்சள் நிறமான அம்மோனியம் பாஸ்போ மாலிப்டேட்டு $[(NH_4)_3PO_4 \cdot 12MoO_3]$ வீழ்படிவாகக் கிடைக்கிறது.

எடையறி பகுப்பு : பாஸ்பேட்டுகளின் கரைசலுடன் 'மக்னீசியா கலவையைச்' (NH_4Cl, NH_4OH, $MgSO_4$) சேர்த்தால், மக்னீசியம் அம்மோனியம் பாஸ்பேட்டு வீழ்படிவு, $[MgNH_4 \cdot PO_4 \cdot 6H_2O]$ உண்டாகிறது; இந்த வீழ்படிவைச் சுட்டுப் பெறப்படும் மக்னீசியம் பைரோ பாஸ்பேட்டின் எடையைக் கணக்கிட்டு, பாஸ்பேட்டின் எடையை நிர்ணயிக்கலாம்.

$$2MgNH_4PO_4 \rightarrow Mg_2P_2O_7 + 2NH_3 \uparrow + H_2O$$

11. ஆர்சனிக்
(Arsenic)

தோற்றம் : இத்தனிமத்தின் சேர்மங்கள் பல்லாண்டுகளுக்கு முன்பே எகிப்தியர்களாலும் இந்தியர்களாலும் பயன்படுத்தப்பட்டு வந்தன. இது தனிம நிலையில் கிடைப்பதில்லை; ஆனால், சேர்மங்களாகப் பரவலாகக் கிடைக்கிறது. இதனுடைய முக்கியமான தாதுக்கள் பின்வருமாறு: ரியல்கார், As_2S_2; ஆர்பிமெண்ட், As_2S_3; நிக்கோலைட், $Ni\ As_2$; பிஸ்பிக்கெல், $FeAsS$.

உலோகவியல் : இவ்வுலோக ஆர்செனைடுகள் அல்லது பிஸ்பிக்கெல் தாது ஆகியவற்றை வாலைகளில் காய்ச்சி வடித்தல் செய்தால், இத்தனிமத்தைப் பெறலாம். இதை இரும்பாலான குளிர்விப்பான்களில் பதங்கமாதல் முறையில் படியச் செய்யவேண்டும்.

$$FeAsS \xrightarrow{\triangle} Fes + As$$

$$FeAs_2 \rightarrow FeAs + As$$

இது வெண்மை நிறப் படிகங்களாகக் கிடைக்கிறது. இதனுடன் சிறிதளவு As_2O_3 இருக்குமாதலால், இதனுடன் கரித்தூளைச் சேர்த்து மீண்டும் பதங்கமாதல் முறையில் சுத்தமான ஆர்சனிக்கை அடையலாம்.

இந்தத் தாதுப்பொருள்களைக் காற்றில் சூடுபடுத்தி, ஆர்சனிக் ஆக்ஸைடைப் பதங்கமாதல் முறையில் பெற்று, அதனுடன் கரியைச் சேர்த்துக் களிமண் மூசைகளில் சூடு செய்தால் இதைப் பெறலாம்.

$$2FeAsS + 5[O_2] \rightarrow Fe_2O_3 + 4SO_2 + As_2O_3$$

$$As_2O_3 + 3C \rightarrow 2As + 3CO$$

பண்புகள் : பாஸ்பரஸ் போலவே இதுவும் தனிமப் புறவேற்றுமைத் தன்மை உடையதாயிருக்கிறது. சாம்பல், மஞ்சள், கறுப்பு

ஆகிய நிறங்களில் இது காணப்படுகிறது. சாதாரணமாகக் கிடைக்கக் கூடியது சாம்பல் நிற ஆர்சனிக். இது நொறுங்கக்கூடிய, படிக வடிவி லுள்ள, உலோகப் பொலிவுள்ள, மிகவும் நிலையான தன்மை உடையது. இது வெப்பத்தையும் மின்சாரத்தையும் நன்கு கடத்தும். பாஸ்பரஸ், ஆன்டிமனி, பிஸ்மத் ஆகியவைகளுடன் ஒத்த வடிவுடைமை பெற் றுள்ளது. 800° வரை இதனுடைய ஆவி அடர்த்தியை கவனித்தோ மானால் இதன் மூலக்கூறு As_4 எனக் காட்டுகிறது. 1700°க்கு மேல் As_2ஆக இருக்கிறது எனத் தெரிகிறது. இது கார்பன் டைசல்பைடில் கரைவதில்லை. உலர்ந்த காற்று, அறை வெப்பநிலையில் இதைப் பாதிப்ப தில்லை. காற்றில் 400°-ல் எரியும்போது As_2O_3 உண்டாகிறது.

$$As_4+3O_2 \rightarrow 2As_2O_3$$

ஈரக்காற்றில் இதன் மேற்பரப்பு ஆக்சிஜனேற்றம் அடைந்து கறுப்புப் படலமாக As_2O_3 உண்டாகிறது.

அடர் நைட்டிரிக் அமிலமும் சூடான அடர் கந்தக அமிலமும் இதை ஏற்றமடையச் செய்கின்றன.

$$As+5HNO_3 \rightarrow H_3AsO_4+H_2O+5NO_2\uparrow$$
$$2As+5H_2SO_4 \rightarrow 2H_3AsO_4+2H_2O+5SO_2\uparrow$$

இராஜத் திராவகமும் இதை ஆர்சனிக் அமிலமாக ஏற்றமடையச் செய்கிறது. காரங்கள் இதனுடன் எளிதில் வினை புரிவதில்லை. ஆனால், உருகிய நிலையில் காரங்களுடன் வினைப்பட்டு ஆர்சனைட்டு உண்டாகிறது.

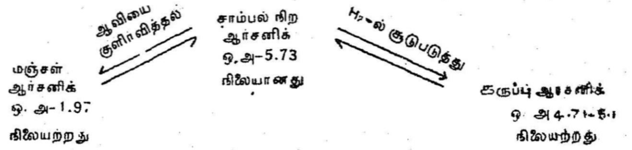
$$2As+6NaOH \rightarrow 2Na_3AsO_3+3H_2\uparrow$$

இது குளோரினுடனும் புரோமினுடனும் எரிந்து வினைப்பட்டு $AsCl_3$-ம் $AsBr_3$-ம் கொடுக்கிறது. கந்தகம், பாஸ்பரஸ் ஆகியவை களுடன் சூடுற்ற நிலையில் இணைகிறது. உலோகங்களுடன் சேர்ந்து ஆர்சனைட்டும் உலோகக் கலவைகளும் கிடைக்கின்றன.

மஞ்சள் ஆர்சனிக் அல்லது α-ஆர்சனிக்: ஆர்சனிக் ஆவியைத் திடீரென்று குளிரவைத்தால் இது உண்டாகும். இது மஞ்சள் நிறப் படிகநிலைப் பொருள். இதன் ஒப்பு அடர்த்தி $-1{\cdot}97$. இது கார்பன் டைசல்பைடில் கரைகிறது; மிகவும் வீரியம் உடையது. வெளிச்சம் பட்டவுடன் சாம்பல் நிற ஆர்சனிக்காக மாற்றமடைகிறது.

கறுப்பு ஆர்சனிக் அல்லது β-ஆர்சனிக்: சாம்பல் நிற ஆர்சனிக்கை ஹைடிரஜனில் விரைவாகச் சூடுபடுத்தினால் இது பள பளப்பான கறுப்புத் தூளாகப் படிகிறது. இது எளிதில் மீண்டும்

சாம்பல் நிற ஆர்சனிக்காக மாறுகிறது. இதன் ஒப்பு அடர்த்தி ஏறத்தாழ 4·7—5·1. இது கார்பன் டைசல்பைடில் கரைவதில்லை.



பயன்கள் : உலோகக் கலவைகள், மற்றும் துப்பாக்கி ரவைகள் தயாரிக்க இது பயன்படுகிறது. சில முக்கியமான கரிம, கனிமச் சேர்மங்களைத் தயாரிக்கவும் இது பயனுகிறது.

ஆர்சனிக் சேர்மங்கள் : இவை மூன்று, மற்றும் ஐந்து இணை திறன்களில் உள்ளன.

ஆர்சனிக் ஹைடிரைடு (ஆர்சின்) AsH_3 (Arsenic Hydride) : ஆர்சனிக் சேர்மக் கரைசலுடனும் பிறவிநிலை ஹைடிரஜனைச் சேர்த்தாலும் ஆர்சினைப் (Arsine) பெறலாம். உலோக ஆர்சனைடுகளைச் சிதைப்பதன் மூலமும் இதை அடையலாம்.

$$As_2O_3+6Zn+6H_2SO_4 \rightarrow 2AsH_3\uparrow+6ZnSO_4+3H_2O$$

$$Mg_3As_2+3H_2SO_4 \rightarrow 2AsH_3\uparrow+3MgSO_4$$

$$Na_3As+3H_2O \rightarrow 3NaOH+AsH_3\uparrow$$

இதை நீர்மமாக்கும் (liquefication) முறையால் சுத்தம் செய்யலாம். இது ஒரு நிறமற்ற, வெள்ளைப் பூண்டின் மணமுள்ள, மிகவும் நச்சுத் தன்மை வாய்ந்த வாயு. இது நீரில் கரையாது; நீல நிறச் சுடருடன் எரிகிறது. இதை 230°-க்குச் சூடுபடுத்தினால் சிதைந்து தனிமங்களாகப் பிரிகிறது. எனவே, இது நிலையற்ற தன்மையுள்ளது. உலோகங்களுடன் இதை அதிக வெப்பநிலைக்குச் சூடுபடுத்தினால் ஆர்சினைடுகள் உண்டாகின்றன.

$$6Na+2AsH_3 \rightarrow 2Na_3As+3H_2$$

இது ஒரு சிறந்த ஒடுக்கியாகப் பயன்படுகிறது. சில்வர் உப்புகளையும் மெர்க்குரி உப்புகளையும் இது ஒடுக்குகிறது.

$$6AgNO_3+AsH_3+3H_2O \rightarrow H_3AsO_3+6HNO_3+6Ag\downarrow$$

மெர்க்குரிக் குளோரைடுடன் இது வினை புரிந்தால் As_2+g_3 கருமையான வீழ்படிவாகக் கிடைக்கிறது.

ஆர்சினியஸ் குளோரைடுடன் ஈதரில் கரைத்த ஸ்டேன்னஸ் குளோரைடைச் சேர்த்தால் மற்ருெரு ஹைடிரைடு As_2H_2 உண்டாகிறது.

$$2AsCl_3 + 4SnCl_2 + 2HCl \rightarrow As_2H_2 \uparrow + 4SnCl_4$$

இது பழுப்பு நிறத் தூள், சிறிதளவு குளிர்ந்த நீரில் கரையும். ஆனல், கொதிக்கும் நீரால் சிதைவுறுகிறது. அறை வெப்பநிலையில் மெதுவாகச் சிதைவுறுகிறது.

$$As_2H_2 + 6H_2O \rightarrow 2H_3AsO_3 + 4H_2 \uparrow$$

ஆர்சினியஸ் ஆக்சைடு, As_2O_3 (Arsenious oxide) : இது இயற்கையில் ஆர்சினிலைட் என்ற தாதுவாகக் கிடைக்கிறது. ஆர்சினிக் உள்ள தாதுக்களைச் சூடு செய்தால் இது கிடைக்கிறது. இது மூன்று வடிவங்களில் கிடைக்கிறது. (1) ஆக்டஹிட்ரல், (2) மானேகிளினிக், (3) தூள் போன்றது.

இதனுடைய ஆவியை விரைவாகக் குளிரவைத்தால் எண்முகி வடிவ (Octahedral) As_2O_3ஐ அடையலாம். நீரிலோ அல்லது நீர்த்த ஹைடிரோகுளோரிக் அமிலத்திலோ கரையவைத்துப் படிகங்களாக்குவதன் மூலமும் இதை அடையலாம். இது மணமற்றது ; மிகச் சிறிதே கரையும். இதன் உருகுநிலை 250°C. இது 125°C-ல் பதங்கமாகிறது.

மானேகிளினிக் ஆர்சினியஸ் ஆக்சைடு (Monoclinic Arsenious Oxide): கொதிக்கும் பூரிதக் கரைசலை (சோடியம் ஆர்சனைட்டில் As_2O_3 ஐக் கரைத்த கரைசல்) குளிர்வித்தால் படிகங்களாக இதைப் பெறலாம்.

ஆர்சினியஸ் ஆக்சைடின் ஆவியை மெதுவாகக் குளிர்வித்தால் இதைப் பெறலாம். ஆனல், ஈரக் காற்றில் மெதுவாக எண்முகி வடிவத்தை அடைகிறது.

இதற்குச் சிறிதளவு கார குணமும் அமில குணமும் உண்டு. இது நீரில் சிறிதளவே கரைகிறது ; ஆனல், காரங்களில் நன்கு கரைகிறது.

$$As_2O_3 + 3H_2O \rightleftharpoons 2H_3AsO_3$$

$$As_2O_3 + 6NaOH \rightarrow 2Na_3AsO_3 + 3H_2O$$

$$As_2O_3 + 3Na_2CO_3 \rightarrow 2Na_3AsO_3 + 3CO_2 \uparrow$$

இது சூடான அடர் ஹைடிரோகுளோரிக் அமிலத்தில் கரைகிறது.

$$As_2O_3 + 6HCl \rightleftharpoons 2AsCl_3 + 3H_2O$$

இதை ஹைடிரோகுளோரிக் அமிலத்துடனும் காப்பர் துண்டுகளுடனும் கொதிக்கவைத்தால் ஒடுக்கமடைந்து ஆர்சனிக் கிடைக்கிறது.

$$As_2O_3+6HCl+6Cu \rightarrow 2As+6CuCl+3H_2O$$

ஸ்டேன்னஸ் குளோரைடும் இதை ஒடுக்குகிறது.

$$As_2O_3+3SnCl_2+6HCl \rightarrow 3SnCl_4+2As+3H_2O$$

இது நைட்ரிக் அமிலம், குளோரின், புரோமின், அயோடின், இராஜத்திராவகம், ஹைடிரஜன் பெராக்சைடு, ஓசோன் ஆகியவைகளால் ஏற்றமடைந்து As_2O_5ஐக் கொடுக்கிறது.

$$As_2O_3+4HNO_3 \rightarrow As_2O_5+4NO_2+2H_2O$$

$$As_2O_3+2Cl_2+2H_2O \rightarrow As_2O_5+4HCl$$

மேற்கூறிய வினைகளில் உண்டான As_2O_5 நீரில் கரைந்து ஆர்சினிக் அமிலத்தைக் கொடுக்கிறது.

As_2O_3 கரைசலினுள் H_2Sஐச் செலுத்தினால் As_2S_3 உண்டாகிறது.

$$As_2O_3+3H_2S \rightarrow As_2S_3\downarrow+3H_2O$$

500°-யிலிருந்து 1600°வரை இதன் ஆவி அடர்த்தியைக் கணக்கிட்டால் இதனுடைய வாய்பாடு As_4O_6 எனத் தெரிகிறது.

ஆர்சினியஸ் அமிலம், H_3AsO_3 (Arsenious acid): As_2O_3ஐ நீரில் கரைத்தால் இவ்வமிலம் உண்டாகிறது.

ஆர்சினிக் டிரைஃபுளூரைடு AsF_3**:** ஆர்சினியஸ் ஆக்சைடுடன் ஃபுளூர்ஸ்பார் (CaF_2), அடர் சல்பூரிக் அமிலம் ஆகியவற்றைச் சேர்த்து லெட் வாலையில் சூடுசெய்தால் இது உண்டாகும்.

$$As_2O_3+6HF \rightleftharpoons 2AsF_3+3H_2O$$

இது நிறமற்ற, புகையக்கூடிய, நச்சுத்தன்மையுள்ள திரவம். இதன் கொதிநிலை—63°; உறைநிலை—8·5°. இது நீர்ப்பகுப்பிற்கு உட்படுகிறது.

$$AsF_3+3H_2O \rightarrow H_3AsO_3+3HF$$

ஆர்சினிக் டிரைகுளோரைடு, $AsCl_3$ **(Arsenic trichloride):** ஆர்சினிக் ஆக்சைடையும் அடர் ஹைடிரோகுளோரிக் அமிலத்தையும் சேர்த்துச் சூடுபடுத்தினால் இதைப் பெறலாம்.

$$As_2O_3+6HCl \rightarrow 2AsCl_3+3H_2O$$

ஆர்சினியஸ் ஆக்சைடை சல்பர் மானேகுளோரைடு, குளோரின் ஆகியவற்றுடன் சேர்த்துக் காய்ச்சி வடிப்பதன் மூலம் இதைப் பெறலாம்.

$$4As_2O_3+3S_2Cl_2+9Cl_2 \rightarrow 8AsCl_3+6SO_2\uparrow$$

இது நிறமற்ற நச்சுத் தன்மையுள்ள திரவம். $-13°$ வெப்பநிலையில் திண்மமாக மாறுகிறது; 130·2°-ல் கொதிக்கிறது. இது நீருடன் கீழ்க் கண்டுள்ளபடி வினைபுரிகிறது.

$$AsCl_3+2H_2O \rightarrow As(OH)_2Cl+2HCl$$
$$2AsCl_3+3H_2O \rightarrow As_2O_3+6HCl$$
$$As_2O_3+3H_2O \rightleftharpoons 2H_3AsO_3$$

ஆர்சினிக் டிரைபுரோமைடு, $AsBr_3$ **(Arsenic tribromide):** கார்பன் டைசல்பைடில் கரைத்த புரோமின் கரைசலை ஆர்சினிக்குடன் சேர்த்துச் சூடுசெய்து நிறமற்ற, படிகவடிவிலுள்ள திண்மமாக இதை அடையலாம். இது நீரில் கரைந்து நீர்ப்பகுப்பிற்கு உட்படுகிறது.

ஆர்சினிக் டிரை அயோடைடு, AsI_3 **(Arsenic triiodide):** ஆர்சினிக் டிரைபுரோமைடைத் தயாரித்த முறையிலேயே இதைப் பெறலாம். ஆர்சினிக் டிரைகுளோரைடைப் பொட்டாசியம் அயோடைடுடன் சூடுபடுத்துவதன்மூலம் இதை அடையலாம். இது சிவந்த, படிகவடிவிலுள்ள திண்மம். இது நீரில் கரைகிறது; ஆனால், எளிதில் நீர்ப்பகுப்பு அடைவதில்லை. இது சிதைவடைந்து ஆர்சினிக், அயோடின், ஆர்சினிக் ஆக்சைடு ஆகியவைகளைக் கொடுக்கிறது.

ஆர்சினிக் டிரைசல்பைடு, As_2S_3 **(Arsenic trisulphide):** ஆர்சினியஸ் ஆக்சைடையும் சல்ஃபரையும் சேர்த்துப் பதங்கமாக்கி இதை அடையலாம். ஆர்சினிக் டிரைகுளோரைடு கரைசலினுள் ஹைடிரஜன் சல்பைடைச் செலுத்தியும் இதைத் தயாரிக்கலாம்.

$$2As_2O_3+9S \rightarrow 2As_2S_3+3SO_2$$
$$2AsCl_3+3H_2S \rightarrow As_2S_3\downarrow+6HCl$$

இது மஞ்சள் நிறத் திண்மம்; உருகும்போது சிவப்பான திரவமாக மாறுகிறது. இது நீரில் கரையாது; அடர் ஹைடிரோ குளோரிக் அமிலத்திலும் கரைவதில்லை; ஆனால், காரங்களில் கரைகிறது.

$$As_2S_3+6NaOH \rightarrow Na_3AsS_3+Na_3AsO_3+3H_2O$$

கார உலோக சல்பைடிலும் கரைந்து தையோ ஆர்சினேட்டுகளைக் கொடுக்கிறது.

$$3Na_2S+As_2S_3 \rightarrow 2Na_3AsS_3$$

ஆர்சினிக்கின் ஐயிணைச் சேர்மங்கள் (Pentavalent compounds of arsenic); ஆர்சினிக் பெண்டாக்சைடு, As_2O_5: ஆர்சினிக் டிரை ஆக்சைடை நைட்டிரிக் அமிலத்துடன் சேர்த்து ஏற்றமடையச் செய்தால் இதைப் பெறலாம்.

$$As_2O_3+2HNO_3 \rightarrow As_2O_5+H_2O+N_2O_3$$

இது நிறமற்ற நீர்க்கும் தன்மையுள்ள திண்மம். இது செஞ்சூட்டு நிலையில் சிதைந்து As_2O_3ஐக் கொடுக்கிறது.

$$As_2O_5 \rightarrow As_2O_3+O_2\uparrow$$

இது நீரில் நன்கு கரைகிறது; காரங்களில் கரைந்து ஆர்சினேட்டுகளைக் கொடுக்கிறது. இது ஆக்சிஜனேற்றியாகவும் வினைபுரிகிறது; பொட்டாசியம் அயோடைடிலிருந்து அயோடினை வெளியேற்றுகிறது. சல்பர் டைஆக்சைடையும் ஹைடிரஜன் சல்பைடையும் ஏற்றமடையச் செய்கிறது.

$$As_2O_5+5H_2S \rightarrow As_2S_5+3H_2O$$
$$As_2O_5+2SO_2 \rightarrow As_2O_3+2SO_3$$

ஆர்சினிக் பென்டாஃபுளுரைடு, AsF_5 **(Arsenic pentafluoride):** ஆர்சினிக் டிரைஃபுளுரைடுடன் ஆன்டிமனி பென்டாஃபுளுரைடு, புரோமின் ஆகியவற்றைச் சேர்த்து 55°-க்குள் காய்ச்சி வடிக்க இது கிடைக்கும். ஆவியை நீர்மக் காற்றால் குளிர்வித்தால் இதை அடையலாம்.

$$AsF_3+2SbF_5+Br_2 \rightarrow AsF_5+2SbBrF_4$$

இது நிறமற்ற வாயு.

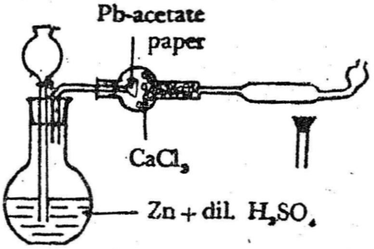
ஆர்சினிக் பென்டாசல்பைடு, As_2S_5 **(Arsenic pentasulphide):** ஆர்சினிக் அமிலத்தை அடர் ஹைடிரோகுளோரிக் அமிலத்தில் கரைத்துச் சிறிது சூடுசெய்து அதனுள் ஹைடிரஜன் சல்பைடைச் செலுத்தினால் இதைப் பெறலாம்.

$$2H_3AsO_4+5H_2S \rightarrow As_2S_5\downarrow+8H_2O$$

இது ஆழ்ந்த மஞ்சள் நிறத் திண்மம். நீரில் நன்கு கரைகிறது. இதைச் சூடுபடுத்தினால் சிதைந்து As_2S_3-யையும் சல்ஃபரையும் கொடுக்கிறது. இது காரங்களிலும், கார உலோக சல்ஃபைடிலும், அம்மோனியம் சல்ஃபைடிலும் கரைந்து ஆர்சினேட்டுகளையும் தையோ ஆர்சினேட்டுகளையும் கொடுக்கிறது.

$$4As_2S_5+24NaOH \rightarrow 5Na_3AsS_4+3Na_3AsO_4+12H_2O$$
$$As_2S_5+3(NH_4)_2S \rightarrow 2(NH_4)_3AsS_4$$

பண்பறி பகுப்பு (மார்ஷ் சோதனை): ஒரு குடுவையில் தூய ஜிங்கையும் நீர்த்த தூய சல்பூரிக் அமிலத்தையும் சேர்த்துத் தூய ஹைடிரஜனைத் தயாரிக்கவேண்டும். இதனுடன் ஒரு குழாயைப் படத்தில் காட்டியபடி பொருத்தவேண்டும். இக்குழாயைச் சூடுபடுத்த



படம் 20.

வேண்டும். குடுவையினுள் ஆர்சினிக் உள்ள கரைசலைச் சேர்க்க வேண்டும். இப்போது ஆர்சின் உண்டாகி, சூடான குழாயை அடைந்து சிதைந்து, ஆர்சினிக் கருமையான படலமாகக் குழாயின் குளிர்ந்த பகுதியில் உண்டாகிறது.

குட்ஜீட் சோதனை: இச்சோதனையின் அடிப்படைக் கருத்து என்னவென்றால், மெர்க்குரிக் குளோரைடில் நனைத்த தாளை ஆர்சின் (arsine) வாயுவில் காட்டினால் கருநிறமாக மாறுகிறது என்பதுதான். மெர்குரிக் ஆர்சினைடு உண்டாவதே கருமை நிறத்திற்குக் காரணம்.

12. ஆன்டிமனி

(Antimony)

தோற்றம் : ஆன்டிமனி தனிம நிலையில் மிகக் குறைந்த அளவில் கிடைக்கிறது. இது ஆக்சைடு, சல்ஃபைடு கனிமங்களாகவும் கிடைக்கிறது : ஸ்டிப்னைட் (stibnite), Sb_2S_3; ஆன்டிமனி புளூம் (antimony bloom), Sb_2O_3; ஆன்டிமனி ஒக்கெர் (ochre), Sb_2O_4. ஸ்டிப்னைட் என்பது படிக வடிவிலுள்ள ஆன்டிமனியின் முக்கியமான தாதுவாகும். மற்ற உலோகங்கள் கலந்த சில சல்ஃபைடு தாதுக்களும் உண்டு. உதாரணம் : பைரார்ஜிரைட்டு (pyrargyrite), Ag_3SbS_3. இந்தியாவில் சம்பல்பூர், காஷ்மீர் ஆகிய இடங்களில் இது காணப்படுகிறது.

உலோகவியல் : இதனுடைய முக்கியமான தாதுவான ஸ்டிப்னைட்டிலிருந்து ஆன்டிமனியைப் பிரித்தெடுக்கும் முறையைக் கீழே காண்போம்.

தாதுவை அடர்ப்பித்தல் : தாதுவைக் காற்றை அகற்றிய தீக்களிமண்ணால் ஆன அமைப்பில் சூடுபடுத்தவும். அப்போது எளிதில் உருகத்தக்க ஸ்டிப்னைட் மட்டும் உருகி ஓடிவரும். அதைச் சேகரித்துக் குளிர்வித்தல் வேண்டும். இதிலிருந்து ஆன்டிமனியைப் பல முறைகளில் அடையலாம்.

(i) **விழ்படிவு முறை :** கிராஃபைட்டு மூசையில் (crucible) அடர்ப்பிக்கப்பட்ட ஸ்டிப்னைட்டு, இரும்புத் துண்டு, சிறிது உப்பு ஆகியவைகளைச் சேர்த்துச் சூடுபடுத்த வேண்டும். இங்கு இரும்பு இளக்கியாகப் பயனாகிறது.

$$Sb_2S_3 + 3Fe \rightarrow 2Sb\downarrow + 3FeS$$

ஃபெரஸ் சல்ஃபைடு கசடு மேல்பாகத்திலும் ஆன்டிமனி உலோகம் அடியிலும் கிடைக்கின்றன. இம்முறையினால் கிடைக்கும் ஆன்டிமனியில் இரும்பு ஓரளவு கலந்திருக்கும்.

(ii) **ஒடுக்க முறை :** அடர்ப்பிக்கப்பட்ட தாதுவைக் கரியுடனும் உப்புடனும் சேர்த்து ஊது உலையில் சூடு செய்யவேண்டும். முதலில் ஸ்டிப்னைட் Sb_2O_4 ஆக மாறுகிறது. இது கார்பனுல் ஒடுக்கப்பட்டு ஆன்டிமனி உண்டாகிறது.

$$Sb_2S_3+5[O_2]\rightarrow Sb_2O_4+3SO_2\uparrow$$
$$Sb_2O_4+4C\rightarrow 2Sb+4CO\uparrow$$

இம்முறையில் சாதாரண உப்பு இளக்கியாகப் பயன்படுகிறது.

(iii) **மற்ருெரு முறையில்** ஸ்டிப்னைட்டைக் காற்றில் முதலில் சூடு படுத்தப்படுகிறது. அப்போது Sb_2O_3 உண்டாகிறது. இத்துடன் கரி அல்லது ஆன்தரசைட் நிலக்கரி, சோடியம் கார்பனேட்டு இளக்கி ஆகிய வற்றைச் சேர்த்துச் சூடு செய்தால் ஆன்டிமனி உலோகம் கிடைக்கிறது.

ஆன்டிமனி உலோகத்தைத் தூய்மைப்படுத்தல் : மேற்கண்ட முறைகளில் கிடைத்த ஆன்டிமனியின் அயர்ன், ஆர்சனிக், லெட்டு, சல்ஃபர் போன்ற தேவையற்ற பொருள்கள் இருக்கலாம். ஆகையால், ஸ்டிப்னைட்டுடன் சேர்த்து உருக்கிப் பிரிப்பதன் மூலம் அயர்னை நீக்கி விடலாம். பிறகு இவ்வுலோகத்தை சோடியம் கார்பனேட்டு, பொட்டா சியம் நைட்ரேட்டு ஆகியவைகளுடன் சேர்த்து, உருகும்வரை சூடு செய்து, அசுத்தங்களை ஆக்சிஜனேற்றமடையச் செய்யவேண்டும். ஸ்டிப்னைட்டை மின்பகுப்புச் செய்வதன் மூலம் மிகவும் சுத்தமான ஆன்டிமனி உலோகத்தை அடையலாம்.

புறவேற்றுமைகள் : ஆன்டிமனி கீழ்க்கண்ட பல புறவேற்றுமைத் தனிமங்களாகக் கிடைக்கிறது :

(a) **மஞ்சள் ஆன்டிமனி :** இது ஆன்டிமனியின் போலி நிலையான தன்மையுடையது (metalloid). இவ்வகை ஆன்டிமனி கார்பன் டைசல்ஃபைடு திரவத்தில் கரையும் ; மிகக் குறைந்த வெப்ப நிலையில்தான் (−90°) நிலையாய் இருக்கும். −90° வெப்பநிலையில் ஓசோன் அல்லது காற்றுடன் ஆக்சிஜனேற்றத்துக்கு உட்படுத்துவதன் மூலம் இதைப் பெறலாம்.

$$4SbH_3+3[O_2]\rightarrow 4Sb+6H_2O$$

இது மஞ்சள் நிறத் தூள் போன்ற, கார்பன் டைசல்பைடில் கரையக் கூடிய பொருள். ஒளி பட்டால் இது கறுப்பு ஆன்டிமனியாக மாறு கிறது. இது அதிகமாகச் சூடுபடுத்திஞல் β (பீட்டா) ஆன்டிமனியாக மாறுகிறது.

(b) **உலோக ஆன்டிமனி அல்லது β ஆன்டிமனி :** ஆன்டி மனியின் ஆவியைத் திடீரென்று குளிர்வித்தால் இது கிடைக்கிறது. இது

பளபளப்பான வெள்ளையான உலோகம். இது மின்சாரத்தைக் குறைவாகத்தான் கடத்தும். லெட், டின், பிஸ்மத் போன்ற உலோகங்களுடன் எளிதில் உலோகக் கலவையை உண்டாக்குகிறது. 1600° வெப்ப நிலையில் இதன் மூலக்கூறு வாய்பாடு Sb_4-லிருந்து Sb_2 வரை மாறுகிறது. ஆகவே, இவ்விருவகையான மூலக்கூறுகளின் இடையே சமநிலை இருக்கவேண்டும் என்று தோன்றுகிறது.

$$Sb_4 \rightleftharpoons 2Sb_2$$

(c) **வெடிக்கத்தக்க ஆன்டிமனி:** ஹைடிரோகுளோரிக் அமிலத்தில் கரைத்த ஆன்டிமனி டிரைகுளோரைடை ஆன்டிமனி நேர் மின் முனையையும் பிளாட்டினம் எதிர் மின்முனையையும் பயன்படுத்தி மின் பகுப்பிற்கு உட்படுத்தினால், ஆன்டிமனி, எதிர் மின்முனையில் பளபளப்பான பொருளாகப் படிகிறது. இதைச் சுரண்டினாலோ அல்லது தேய்த்தாலோ வெடித்து அடர் வெண்புகையாக $SbCl_3$ ஐக் கொடுக்கிறது; இது பிறகு ஆல்ஃபா ஆன்டிமனியாக மாறுகிறது.

பண்புகள்: சாதாரண வெப்பநிலையில் இது மாற்றம் அடைவதில்லை; ஆனால், இவ்வுலோகத்தைக் காற்றில் அல்லது ஆக்சிஜனில் சூடு படுத்தும்போது எரிந்து ஆன்டிமனி டிரைஆக்சைடை அல்லது டெட்ராக்சைடைக் கொடுக்கிறது.

$$4Sb+3[O_2] \rightarrow 2Sb_2O_3$$

$$2Sb+2[O_2] \rightarrow Sb_2O_4$$

செஞ்சூட்டு நிலையில் ஆன்டிமனி நீராவியுடன் வினைபுரிகிறது.

$$2Sb+3H_2O \rightarrow Sb_2O_3+3H_2\uparrow$$

தூளாக்கப்பட்ட ஆன்டிமனி, குளோரின், புரோமின் ஆகியவைகளில் எரிகிறது. சூடுபடுத்தும்போது அயோடினுடன் இணைகிறது.

$$2Sb+3Cl_2 \rightarrow 2SbCl_3$$

$$2Sb+3Br_2 \rightarrow 2SbBr_3$$

$$2Sb+3F_2 \rightarrow 2SbF_3$$

கார உலோக நைட்டிரேட்டு, குளோரேட்டு ஆகியவற்றுடன் ஆன்டிமனியைச் சூடுபடுத்தினால் ஆன்டிமனேட்டுகள் உண்டாகின்றன.

நீர்த்த அமிலங்கள் ஆன்டிமனியுடன் வினைபுரிவதில்லை. ஆனால், சூடான அடர் ஹைடிரோகுளோரிக் அமிலத்துடன் காற்றின் முன்னிலையில் ஆன்டிமனி வினைபுரிகிறது.

$$4Sb+12HCl+3O_2 \rightarrow 4SbCl_3+6H_2O$$

இது சூடான அடர் சல்ஃபூரிக் அமிலத்துடனும் வினைபுரிகிறது.

$$2Sb+6H_2SO_4 \rightarrow Sb_2(SO_4)_3+6H_2O+3SO_2\uparrow$$

இது அடர் நைட்டிரிக் அமிலத்துடன் வினைபுரிந்து ஆக்சைடுகளைக் கொடுக்கின்றது: (உ-ம்) Sb_2O_3, Sb_2O_5.

பயன்கள்: கடினத் தன்மையும், அரிப்புத் தன்மையை அகற்றும் குணமுமுள்ள உலோகக் கலவைகளைத் தயாரிக்க இது பயன்படுகிறது. Sb_2O_3 என்பது ஆன்டிமனி வெள்ளை (antimony white); இந்தப் பெயருடைய பெயின்டுகளைத் தயாரிக்கப் பயன்படுகிறது. ஆரஞ்சு ஆன்டிமனி எண்ணெய்ப் பெயின்டுகள் (oil paints) தயாரிக்க உதவுகிறது. இதனுடைய சில சேர்மங்கள் மருந்தாகவும் ஓடுகள் செய்யவும் பயன்படுகிறது. நெசவுத் தொழிலில் நிறம் கொடுக்கும் பொருளாகவும் பயன்படுகிறது.

ஆன்டிமனியின் உலோகக் கலவைகள்: இவை திரவ நிலையிலிருந்து குளிர்ந்து திண்ம நிலைக்கு வரும்பொழுது விரிவடைவதால், மிக நுண்ணிய வார்ப்படங்களைத் தயாரிக்க உதவுகின்றன.

டைப் மெட்டல் (Type metal) ...	*Pb* 60%; *Sb* 30%; *Sn* 10%	தட்டெழுத்து, அச்சு எழுத்துகள்
பிரிட்டானியா மெட்டல் (Brittannia metal) ...	*Sn* 94%; *Sb* 5%; *Cu* 1%	கரண்டிகள்
பேபிட் மெட்டல் (Babbit metal) ...	*Pb* 80%; *Sb* 8%; *Sn* 14%	மேஜைகள், இயந்திர பேரிங்குகள்

ஆன்டிமனியின் சேர்மங்கள்: ஆன்டிமனி மூவிணை, மற்றும் ஐயிணைச் சேர்மங்களைக் கொடுக்கிறது. இவ்விரண்டு வகைச் சேர்மங்களும் நிலையான தன்மை உடையவை. அமிலக் கரைசல்களில் ஐயிணை திறனுள்ள சேர்மங்கள் மூவிணைச் சேர்மங்களாக மாறுகின்றன.

ஆன்டிமனி ஹைடிரைடு, ஸ்டிபைன் (Stibine), SbH_3: ஆன்டிமனி சேர்மத்தைப் பிறவிநிலை ஹைடிரஜனுடன் வினைப் படுத்தினால் ஸ்டிபைன் உண்டாகிறது. அதிக அளவில் இதைத் தயாரிப்பதற்கு ஒரு பங்கு எடை ஆன்டிமனியை 2 பங்கு எடை மக்னீசியத்துடன் சேர்த்துச் சூடுசெய்து, கிடைக்கும் உலோகக் கலவையை நீர்த்த குளிர்ந்த சல்ஃபூரிக் அமிலத்துடன் வினைப்படுத்துவதன்மூலம் அடையலாம்.

$$Mg+H_2SO_4 \rightarrow MgSO_4+2[H]$$
$$Sb+3[H] \rightarrow SbH_3\uparrow$$

இவ்விதம் கிடைக்கும் ஸ்டிபைனேக் குளிர்வித்துத் திரவமாக்குவதன் மூலம் இதிலிருந்து ஹைடிரஜனை நீக்கித் தூய ஸ்டிபைனேப் பெறலாம்.

பண்புகள்: ஆன்டிமனி ஹைடிரைடு ஒரு நிறமற்ற வாயு; நல்ல மணமில்லாதது. இது ஆர்சினேவிடக் குறைவான நச்சுத்தன்மை உடையது. இது நீரில் சிறிதுதான் கரையும்; கார்பன் டைசல்பைடில் அதிகமாகக் கரையும். இது $-18°$-ல் உறைகிறது.

இது காற்றிலும் ஆக்சிஜனிலும் சிதைவடைகிறது.

$$2SbH_3+3[O]\rightarrow 2Sb+3H_2O$$

இது குளோரினுடன் வீரியத்துடனும் வெடிச் சத்தத்துடனும் இணைந்து ஆன்டிமனி குளோரைடையும், ஹைடிரோ குளோரிக் அமிலத்தையும் கொடுக்கிறது. காரங்களுடன் சேர்ந்து கறுப்பு நிற $Sb(OH)_3$ஐக் கொடுக்கிறது. சில்வர் நைட்டிரேட்டுடன் சேர்ந்து, கறுப்பு நிற $SbAg_3$ஐக் கொடுக்கிறது. ஆர்சினிக் பகுதியில் விளக்கியது போன்று ஸ்டிபைனேயும் மார்ஷ் சோதனையின் மூலம் கண்டறியலாம்.

ஆன்டிமனி ஆக்ஸைடுகள்: ஆன்டிமனி மூன்று ஆக்சைடு களேக் கொடுக்கிறது. அவை பின்வருவன: Sb_2O_3; Sb_2O_4; Sb_2O_5.

ஆன்டிமனி டிரைஆக்சைடு, Sb_2O_3 (Antimony trioxide): இது இயற்கையில் கிடைக்கிறது. ஆன்டிமனியை அல்லது இதன் சல்ஃபைடு தாதுவைக் காற்றில் சூடுபடுத்தினல் இது கிடைக்கிறது. ஆன்டிமனி உப்பைக் கரைசலுடன் சோடியம் கார்பனேட்டைச் சேர்த்துக் கிடைக்கும் வீழ்படிவை நீரில் கழுவிச் சூடுபடுத்தினல் ஆன்டிமனி ஆக்சைடு கிடைக்கிறது. இது நீரில் சிறிதளவே கரை கிறது; ஆனல், ஹைடிரோகுளோரிக் அமிலத்திலும் காரங்களிலும் நன்கு கரைகிறது. ஆன்டிமனி டிரையாக்சைடின் கரைசலே ஆக்சிஜனேற்றியுடன் வினைப்படுத்தினல் ஆன்டிமனிக் அமிலம் உண்டாகிறது. இது சிறிது அமிலத் தன்மையுடையதாகையால் ஆன்டிமனேட்டு உப்புகளேக் கொடுக்கிறது. $NaOH$உடன் இது சோடியம் மெடாஆன்டிமனெட்டைக் ($NaSbO_2\cdot 3H_2O$) (metaantimonite) கொடுக்கிறது. ஆன்டிமனில் சல்ஃபேட்டு (antimony sulphate) $(SbO)_2SO_4$ மற்ருெரு முக்கியமான சேர்மம்.

ஆன்டிமனி டெட்ராக்சைடு, Sb_2O_4 (Antimony tetroxide): ஆன்டிமனி டிரைஆக்சைடையும் பென்டாக்சைடையும் சேர்த்துச் சூடு செய்தால் இது உண்டாகிறது.

$$Sb_2O_3+Sb_2O_5\rightarrow 2Sb_2O_4$$

இது அமிலங்களில் கரைகிறது. கார ஆக்சைடுகளுடன் ஹைபோ ஆன்டிமொனேட்டுகளைக் கொடுக்கிறது.

ஆன்டிமனி பென்டாக்சைடு, Sb_2O_5 (Antimony pentoxide): ஆன்டிமனி உலோகத்தை அல்லது ஆன்டிமனி டிரைஆக்சைடை நைட்டிரிக் அமிலத்துடன் சூடு செய்தால் ஆன்டிமனி பென்டாக்சைடு உண்டாகிறது.

பொட்டாசியம் பைரோஆன்டிமனேட், $K_4Sb_2O_7$ (Potassium pyroantimonate): பொட்டாசியம் நைட்ரேட்டை ஆன்டிமனியுடன் உருகும் வரை சூடு செய்தால் இது உண்டாகிறது. இதை நீருடன் சேர்த்துக் கொதிக்கவைத்தால் பொட்டாசியம் டைஹைடிரஜன் பைரோ ஆன்டிமனேட்டு ($K_2H_2Sb_2O_7$) உண்டாகும். இதை சோடியம் உப்புடன் வினைப்படுத்தினால் $Na_2H_2Sb_2O_7$ உண்டாகிறது. இவ்வினையின் உதவியினால் சோடிய அயனியைக் கண்டுபிடிக்க உதவும்.

ஆன்டிமனி டிரைஃபுளூரைடு, SbF_3 (Antimony trifluoride): ஆன்டிமனியை மெர்க்குரிக் ஃபுளூரைடுடன் சேர்த்துக் காய்ச்சி வடிக்கும் போது இது உண்டாகிறது. ஆன்டிமனி டிரைஆக்சைடை ஹைடிரோ ஃபுளூரிக் அமிலத்துடன் சேர்த்தும் இதைப் பெறலாம். இது நீர்க்கும் தன்மையுள்ள வெண்மையான திண்மம். இது நீரால் சிதைவடைவதில்லை.

ஆன்டிமனி டிரைகுளோரைடு, $SbCl_3$ (Antimony trichloride): ஆன்டிமனி டிரையாக்ஸைடை மெர்க்குரிக் குளோரைடுடன் வினைப்படுத்தி இதைப் பெறலாம். Sb_2S_3ஐச் சூடான அடர் ஹைடிரோகுளோரிக் அமிலத்துடன் சேர்த்தும் இதைப் பெறலாம்.

இது படிக வடிவிலுள்ளது; இதன் உருகுநிலை $-73 \cdot 2°$; கொதிநிலை $223 \cdot 5°$; அம்மோனியாவுடன் சேர்ந்து வெண்மையான, எளிதில் பொடியாகக்கூடிய $[SbCl_3 . NH_3]$ சேர்மத்தைக் கொடுக்கிறது. தூய்மையான ஆன்டிமனி டிரைகுளோரைடு வெண்ணெயைப் போன்றிருப்பதால் இதை ஆன்டிமனி வெண்ணெய் (butter of antimony) என்று கூறுகிறோம்.

ஆன்டிமனி டிரைபுரோமைடு, $SbBr_3$ (Antimony tribromide): ஆன்டிமனி தூளுடன் புரோமின் சேர்ந்து டிரைபுரோமைடு உண்டாகிறது. இவ்வினையின்போது ஒளியும் வெப்பமும் வெளிப்படுகின்றன. இது நிறமற்றது; நீர்க்கும் தன்மையுள்ளது; நீருடன் வினைப்பட்டு $SbOBr$ஐக் கொடுக்கிறது.

$$SbBr_3 + H_2O \rightarrow SbOBr + 2HCl$$

ஆன்டிமனி டிரைஅயோடைடு, SbI_3 **(Antimony triiodide) :** ஆன்டிமனி, அயோடினுடன் வீரியத்துடன் வினைப்பட்டு SbI_3 உண்டாகிறது. இது சிவப்பு நிறப் படிகங்களாகக் கிடைக்கிறது.

ஆன்டிமனி டிரைசல்பைடு, Sb_2S_3 **(Antimony trisulphide) :** இது இயற்கையில் ஸ்டிப்னைட் என்ற தாதுவாகக் கிடைக்கிறது. ஆன்டிமனி குளோரைடு கரைசலில் சிறிது அமிலத்தை ஊற்றிப் பின்னர் ஹைடிரஜன் சல்பைடை அதனுள் செலுத்தினால் இது உண்டாகிறது.

இது சிவப்பு நிறத் தூள் போன்ற பொருள். இது காரங்களில் கரைந்து தயோ ஆன்டிமொனைட்டைடுகளைக் கொடுக்கிறது.

$$2Sb_2S_3+4KOH\rightarrow3KSbS_2+KSbO_2+2H_2O$$

இது அம்மோனியம் சல்பைடில் கரைந்து அம்மோனியம் தயோ ஆன்டிமொனேட்டைக் கொடுக்கிறது.

$$Sb_2S_3+3(NH_4)_2S\rightarrow2(NH_4)_3SbS_3$$

ஆன்டிமனி சல்ஃபேட்டு, $Sb_2(SO_4)_3$ **(Antimony sulphate):** ஆன்டிமனி ஆக்சைடை அடர் கந்தக அமிலத்துடன் சூடு செய்தால் இது வெண் பொடியாகக் கிடைக்கிறது.

ஆன்டிமனி பென்டாஃபுளுரைடு, SbF_5 **(Antimony pentafluoride):** ஆன்டிமனி பென்டாகுளோரைடை ஹைடிரோஃபுளுரிக் அமிலத்துடன் சூடு செய்தால், இது நிறமற்ற கொழகொழப்பான திரவமாகக் கிடைக்கிறது. இதன் கொதிநிலை —150°.

ஆன்டிமனி பென்டாகுளோரைடு, $SbCl_5$ **(Antimony pentachloride):** ஆன்டிமனி டிரை-குளோரைடைக் குளோரினுடன் சேர்த்தால் இது கிடைக்கிறது. இது மஞ்சள் நிற துர்நாற்றமுள்ள திரவம். இது சூடான நீருடன் வினைப்பட்டு ஆன்டிமனிக் அமிலம் உண்டாக்குகிறது.

ஆன்டிமனி பென்டாசல்ஃபைடு, Sb_2S_5 **(Antimony pentasulphide):** ஆன்டிமனிக் அமிலம் அல்லது ஆன்டிமனி பென்டா குளோரைடின் மூலம் சல்ஃபர் கலந்த ஹைடிரஜன் சல்ஃபைடைச் செலுத்தினால் இது உண்டாகிறது.

இது காரங்களில் கரைந்து ஆன்டிமொனேட்டையும், தயோ ஆன்டிமொனேட்டையும் கொடுக்கிறது.

$$4Sb_2S_5+24KOH\rightarrow5K_3SbS_4+3K_3SbO_4+12H_2O$$

இது அம்மோனியம் சல்பேட்டுடன் சேர்ந்து தயோ ஆன்டிமொனேட்டைக் கொடுக்கிறது.

$$3(NH_4)_2S+Sb_2S_5\rightarrow 2(NH_4)_3SbS_4$$

டார்டார் எமெடிக் (Tartar Emetic, Potassium Antimonyl Tartrate): இச் சேர்மத்தைப் பெற Sb_2O_3ஐ பொட்டாஸியம் ஹைடிரஜன் டார்டரேட்டில் கரைத்து, நீரை ஆவியாக்கவேண்டும். இதை உட்கொண்டால் வாந்தியை உண்டுபண்ணுவதால், இதற்கு ஆங்கிலத்தில் இப்பெயர் வந்தது. சாயமிடும் தொழிலில் நிறம் ஊன்றியாகவும் (mordant), மருத்துவத்தில் வாந்தியை உண்டு பண்ணவும் இதைப் பயனுக்குகிறார்கள்.

இது நீரில் கரையும்; கரைசலுக்கு மட்டும் சுவையுள்ளதால் வாந்தியை உண்டாக்குகிறது; இதை அதிக அளவு (0·1 கிராமுக்கு மேல்) உட்கொண்டால், நச்சுத் தன்மை உடையதாக இருக்கும்.

$$2\begin{array}{l}CH(OH)COOK\\|\\CH(OH)COOH\end{array}+Sb_2O_3\rightarrow 2\begin{array}{l}CH(OH)COOK\\|\\CH(OH)COO(SbO)\end{array}+H_2O$$

பொட்டாஸியம் ஹைடிரஜன் டார்ட்டரேட்டு → பொட்டாஸியம் ஆன்டிமொனைல் டார்ட்டரேட்டு டார்டார் எமெடிக்

13. பிஸ்மத்து

(Bismuth)

பேசில் வாலன்டைன் என்பவரால் 15ஆம் நூற்ருண்டில் இவ்வுலோகம் கண்டுபிடிக்கப்பட்டது. வெள்ளி, தங்கம் ஆகிய உலோகங்களின் தாதுப் பொருள்களுடன் இது சிறிய அளவில் காணப்படுகிறது. இதனுடைய முக்கிய கனிமங்கள் பின்வருமாறு: பிஸ்மத் கிளான்சு, Bi_2S_3; பிஸ்மத் ஆக்கர், Bi_2O_3; பிஸ்மத்தைல் கார்பனேட்டு, $(BiO)_2CO_3$; சில்வர் பிஸ்மத் கிளான்சு, $[Ag_2S, Bi_2S_3]$; லெட் பிஸ்மத் கிளான்சு, $[PbS . Bi_2S_3]$; காப்பர் பிஸ்மத் கிளான்சு, $[Cu_2S . Bi_2S_3]$. ஆஸ்திரேலியா, கனடா போன்ற நாடுகளில் பிஸ்மத்தின் கனிமங்கள் கிடைக்கின்றன.

உலோகவியல் : முதலில் பிஸ்மத்தினுடைய சல்ஃபைடு தாதுவைக் காற்றில் குறைவான வெப்பநிலையில் சூடுபடுத்த வேண்டும். அப்போது ஆர்சனிக், ஆன்டிமனி போன்றவை ஆவியாகி வெளிச் செல்லுகின்றன; பிஸ்மத், பிஸ்மத் ஆக்சைடாக மாறுகிறது.

$$2Bi_2S_3+9O_2 \rightarrow 2Bi_2O_3+6SO_2 \uparrow$$

இந்த ஆக்சைடைக் கார்பனுடன் சேர்த்து மூசையிலோ எதிர் வெப்ப உலையிலோ சூடு செய்தால் அது ஒடுக்கமடைந்து, பிஸ்மத்துக் கிடைக்கிறது.

$$Bi_2O_3+3C \rightarrow 2Bi+3CO \uparrow$$

சல்ஃபைடு தாதுவிலிருந்து மற்ரெரு முறையிலும் இவ்வுலோகத்தை அடையலாம். தாதுவை இரும்புடன் சேர்த்து எதிர் வெப்ப உலையில் சூடு செய்தால் அயர்ன் சல்ஃபைடு உண்டாகி மேற்பரப்பில் மிதக்கிறது. கீழ்ப்பாகத்தில் உலோகம் உருகிய நிலையில் இருக்கும்.

பிஸ்மத்தைல் கார்பனேட்டு தாதுவை ஹைடிரோகுளோரிக் அமிலத்தில் கரைக்கவேண்டும். அப்போது பிஸ்மத் குளோரைடு உண்டாகிறது. இக்கரைசலுடன் இரும்புத் துண்டுகளைச் சேர்த்தால் பிஸ்மத்து வீழ்படிவாகக் கிடைக்கிறது.

தூய்மைப்படுத்தல் : (1) மின் பகுப்பு முறையில் மிகத் தூய இவ்வுலோகத்தை அடையலாம். (2) இவ்வுலோகத்துடன் பெரும்பாலும் ஆர்சனிக், ஆன்டிமனி, லெட், சல்ஃபர், காப்பர், இரும்பு போன்ற மாசுகள் கலந்திருக்கும். இத்தகைய உலோகத்தை நைட்டிரிக் அமிலத்தில் கரைக்க வேண்டும். அதனுடன் மிகையான நீரைச் சேர்க்க வேண்டும். அப்போது பிஸ்மத் மட்டும் பிஸ்மத் ஆக்சிநைட்டிரேட்டாக வீழ்படிவடைகிறது. இதை வடிகட்டி நீக்கி உலர்த்தி சர்க்கரைக் கரியுடன் (sugar charcoal) சூடுபடுத்தி உலோகமாக ஒடுக்கவேண்டும்.

பண்புகள் : இது பளபளப்பான வெள்ளையான உலோகம்; ஆனால் நொறுங்கக்கூடியது; இதற்குத் தகடாகவும் கம்பியாகவும் ஆகும் தன்மை குறைவு; மின்சாரத்தையும் வெப்பத்தையும் குறைவாகக் கடத்துகிறது; இதன் ஒப்பு அடர்த்தி $-9{\cdot}8$; உருகுநிலை $-271°$; கொதிநிலை $-1450°$.

உலர்ந்த காற்று இவ்வுலோகத்தைப் பாதிப்பதில்லை. ஆனால், ஈரக்காற்று இதன் மேற்பரப்பை மங்கவைக்கிறது. காற்றில் நன்றாகச் சூடுபடுத்தினால் நீலநிறச் சுடருடன் எரிந்து பிஸ்மத் ஆக்சைடைக் கொடுக்கிறது. இது ஹைடிரோகுளோரிக் அமிலத்துடன் வினைபுரிவதில்லை; ஆனால், நீர்த்த மற்றும் அடர் நைட்டிரிக் அமிலத்தில் கரைகிறது. சூடான அடர் கந்தக அமிலத்திலும் இவ்வுலோகம் கரைகிறது.

$$2Bi+8HNO_3 \rightarrow 2Bi(NO_3)_3+4H_2O+2NO\uparrow$$

$$Bi+6HNO_3 \rightarrow Bi(NO_3)_3+3H_2O+3NO_2\uparrow$$

$$2Bi+6H_2SO_4 \rightarrow Bi_2(SO_4)_3+6H_2O+3SO_2\uparrow$$

பிஸ்மத் காரங்களினால் பாதிக்கப்படுவதில்லை. இது தீவிரமாக ஹாலஜன்களுடன் வினைபுரிகின்றது. இது சல்ஃபர், செலீனியம், டெல்லூரியம் ஆகியவைகளுடன் சூடுபடுத்தும்போது வினைபுரிகிறது.

பயன்கள் : கொதிகலன்கள், மின்சார உருக்குகள் (electric fuses), தீ அறிவிப்பான்கள் (fire alarms) ஆகியவைகளில் பாதுகாப்புச் சொருகியாகப் பயன்படுத்தப்படுகிறது. கடினமானதும் எளிதில் உருக்கத்தக்கதுமான உலோகக் கலவைகளைத் தயாரிக்க இது பயன்படுகிறது. ரோஸ் உலோகம் : Bi 50% + Pb 25% + Sn 25% ;

உட் உலோகக் கலவை (wood's alloy): $Bi\ 50\% + Pb\ 27\% + 13\% Sn + Cd\ 12\%$

மூவிணை திறன் பிஸ்மத் சேர்மங்கள்: பிஸ்மத் மூவிணை திறன் சேர்மங்களை உண்டாக்குகின்றது; இதன் இணைதிறன் ஐந்தாகவும், அரிதாக ஈரிணைதிறன் உள்ளதாகவும் காணப்படுகிறது. ஆன்டிமனி உப்புகளைப் போலவே பிஸ்மத் உப்புகளும் அதிகமாக நீர்ப்பகுப்பிற்கு உட்படுகின்றன. ஏனென்ருல், பிஸ்மத் குறைந்த நேர்மின் தன்மையுடையது. இது அதிகமான அளவில் கார உப்புகளை உண்டாக்குகிறது. இதனுடைய மூவிணைதிறன் சேர்மங்கள் நிறமற்றதாக இருக்கின்றன.

பிஸ்மத் ஹைடிரைடு, BiH_3 (Bismuth hydride): பிஸ்மத், மக்னீசியம் ஆகியவை சேர்ந்த உலோகக் கலவையுடன் நீர்த்த ஹைடிரோகுளோரிக் அமிலத்தைச் சேர்த்தால் இது உண்டாகிறது. இது நிறமற்ற ஒரு வாயு; அறை வெப்பநிலையில் நிலையான தன்மை அற்றது; பிஸ்மத்தையும் ஹைடிரஜனையும் சிதைந்து கொடுக்கிறது. இது சோடியம் ஹைபோ குளோரைட்டு, அம்மோனியம் சல்ஃபைடு கரைசல்களிலும் கரைவதில்லை; ஆனுல் ஆர்சினும், ஸ்டிபைனும் கரைகின்றன.

பிஸ்மத் டிரைஆக்சைடு, Bi_2O_3 (Bismuth trioxide): பிஸ்மத் கார்பனேட்டு, பிஸ்மத் ஹைடிராக்சைடு, பிஸ்மத் நைட்டிரேட்டு ஆகியவற்றைச் சூடுபடுத்திஞல் இது கிடைக்கிறது. இது இலேசான மஞ்சள்நிறத் திண்மம்; நீரில் கரையாது; ஆனுல் இது காரங்களில் கரைகிறது. ஒடுக்கிகளுடன் செஞ்சூட்டுக்குச் சூடுபடுத்திஞல் ஒடுக்கமடைந்து பிஸ்மத் உலோகம் கிடைக்கிறது.

பிஸ்மத் டிரைஃபுளூரைடு, BiF_3 (Bismuth trifluoride): பிஸ்மத் டிரைஆக்சைடை ஹைடிரோஃபுளூரிக் அமிலத்துடன் சேர்த்துக் கிடைக்கும் கரைசலை ஆவியாக்கிஞல் இது கிடைக்கும். பிஸ்மத் நைட்டிரேட்டைப் பொட்டாசியம் ஃபுளூரைடுடன் சேர்த்தும் இதைப் பெறலாம். இது மங்கிய வெண்மை நிறத் தூள்; நீரில் சிறிதளவே கரையும்; ஆனுல் அடர் பொட்டாசியம் ஃபுளூரைடில் நன்கு கரைந்து $KBiF_4$ என்ற அணைவுச் சேர்மத்தைக் கொடுக்கிறது.

பிஸ்மத் டிரைகுளோரைடு, $BiCl_3$ (Bismuth trichloride): பிஸ்மத் ஆக்சைடை ஹைடிரோகுளோரிக் அமிலத்தில் கரைப்பதன் மூலம் அல்லது இவ்வுலோகத்தை இராஜத் திராவகத்தில் கரைப்பதன் மூலம் இதை அடையலாம். பிஸ்மத்தை மெர்க்குரிக் குளோரைடுடன் சூடுபடுத்திஞல் இதை அடையலாம்.

$$2Bi + 3HgCl_2 \rightarrow 2BiCl_3 + 3Hg$$

இது நிறமற்ற தூள்; நீர்க்கும் தன்மையுள்ளது. இது நீரில் கரைகிறது; ஆனால், மிகையான நீரில் நீர் பகுப்புக்கு உட்படுகிறது. அப்போது வெண்மையான பிஸ்மத்தைல் குளோரைடு உண்டாகின்றது.

$$BiCl_3 + H_2O \rightleftharpoons BiOCl\downarrow + 2HCl$$

பிஸ்மத் டிரைபுரோமைடு, $BiBr_3$ **(Bismuth tribromide) :** தூளான பிஸ்மத் உலோகத்தின் மூலம் புரோமின் வாயுவைச் செலுத்தினால் இது கிடைக்கிறது. இது மஞ்சள் நிற, படிக வடிவ திண்மம். இது எளிதில் நீர்ப்பகுப்புக்கு உட்பட்டு வெண்மையான பிஸ்மத் ஆக்ஸிபுரோமைடைக் கொடுக்கிறது.

பிஸ்மத் டிரைஅயோடைடு, BiI_3 **(Bismuth triiodide) :** பிஸ்மத்தையும் அயோடினையும் சூடுபடுத்தினால் இதைப் பெறலாம். பொட்டாசியம் அயோடைடை மூவிணைதிறன் பிஸ்மத் உப்புக் கரைசலுடன் சேர்த்தால் இதை அடையலாம். இது ஆழ்ந்த பழுப்பு நிறப் படிக வடிவத் திண்மம்; நீரில் சிறிதளவே கரையும். இது நீர்ப்பகுப்புக்கு உட்பட்டு $BiOI$-ஐக் கொடுக்கிறது. இது பொட்டாசியம் அயோடைடில் கரைந்து சிவந்த $KBiF_4$ என்ற அணைவுச் சேர்மத்தைக் கொடுக்கிறது.

பிஸ்மத் சல்ஃபைடு, Bi_2S_3 **(Bismuth sulphide) :** இது இயற்கையில் பிஸ்மத்தைட்டு என்ற தாதுப்பொருளாகக் கிடைக்கிறது. பிஸ்மத்தையும் சல்ஃபரையும் உருகும்வரை சூடு செய்தால் இது கிடைக்கும். அமிலம் கலந்த பிஸ்மத் உப்புக் கரைசலினூடே ஹைடிரஜன் சல்ஃபைடு வாயுவைச் செலுத்தினால் இதை அடையலாம்.

உலர்ந்த முறையில் சாம்பல் நிறப் படிகங்களாகவும், கரைசல் முறையில் பழுப்பு நிறத் தூளாகவும் பெறப்படுகிறது. இது நீரிலும் கார உலோக சல்பைடுகளிலும் கரைவதில்லை; ஆனால், நீர்த்த நைட்டிரிக் அமிலத்திலும், கொதிக்கும் அடர் ஹைடிரோ குளோரிக் அமிலத்திலும் கரைகிறது.

பிஸ்மத் நைட்டிரேட்டு, $Bi(NO_3)_3 5H_2O$ **(Bismuth nitrate) :** பிஸ்மத் டிரைஆக்ஸைடை சூடான நைட்டிரிக் அமிலத்துடன் சேர்த்தால் இதை அடையலாம். இது நிறமற்ற படிக வடிவிலுள்ளது; சூடுபடுத்தினால் சிதைவடைகிறது. அப்போது ஆக்சிநைட்டிரேட்டு உண்டாகிறது. இது நீர்ப்பகுப்புக்கு உட்பட்டு ஆக்சிநைட்டிரேட்டைக் கொடுக்கிறது. இதைச் சூடுபடுத்தினால் கார நைட்டிரேட்டு (basic nitrate) கிடைக்கிறது.

$$Bi(NO_3)_3 + H_2O \rightarrow BiONO_3 + 2HNO_3$$

$$2BiONO_3 + H_2O \rightarrow (BiO)_2(OH)NO_3 + HNO_3$$

பிஸ்மத் நைட்டிரேட்டை மருந்தாகவும், அழகு சாதனப் பொருள்கள் தயாரிக்கவும், மற்ற பிஸ்மத் சேர்மங்களைப் பெறவும் பயன்படுத்தலாம்.

பிஸ்மத் பாஸ்பேட்டு, $BiPO_4$ (Bismuth phosphate) : பிஸ்மத் நைட்டிரேட்டை நீர்த்த நைட்டிரிக் அமிலத்தில் கரைத்து அதனுடன் சோடியம் பாஸ்பேட்டைச் சேர்த்தால் இதைப் பெறலாம். இது வெண்மையான வீழ்படிவாகக் கிடைக்கிறது. நீரில் கரைவதில்லை; இது ஹைடிரோகுளோரிக் அமிலத்தில் கரைகிறது; ஆனால், நீர்த்த நைட்டிரிக் அமிலத்தில் கரையாது.

பிஸ்மத் ஆக்சி கார்பனேட்டு $(BiO)_2CO_3$ (Bismuth oxycarbonate) : இவ்வுலோகத்தின் சாதாரண கார்பனேட்டு காணப்படவில்லை; ஆனால், இதனுடைய ஆக்சி-கார்பனேட்டு இயற்கையில் பிஸ்மத்தைட் என்ற தாதுப் பொருளாகக் கிடைக்கிறது. பிஸ்மத் நைட்டிரேட்டுக் கரைசலுடன் அம்மோனியம் கார்பனேட்டைச் சேர்த்தால் இது வெண்ணிறத் தூளாகக் கிடைக்கிறது. இதைச் சூடுபடுத்தினால் Bi_2O_3 கிடைக்கிறது: $(BiO)_2CO_3 \rightarrow Bi_2O_3 + CO_2 \uparrow$. இது நீரில் கரைவதில்லை; ஆனால் அமிலங்களில் கரைகிறது.

ஐயிணைதிறன் பிஸ்மத் சேர்மங்கள் (Pentavalent Compounds of Bismuth)—**பிஸ்மத் பென்டா ஃபுளூரைடு,** BiF_5 : பிஸ்மத் டிரை ஃபுளூரைடை புளூரின் வாயுவுடன் 500° வெப்பநிலைக்குச் சூடுபடுத்தினால் இது படிகங்களாகக் கிடைக்கிறது.

பிஸ்மத் பெண்டாக்சைடு, Bi_2O_5 (Bismuth pentoxide) : சோடியம் பிஸ்மத்தேட்டுடன் அமிலத்தைச் சேர்ப்பதன்மூலம் கிடைக்கும் $HBiO_3$ மெட்டா பிஸ்மத்திக் அமிலத்தை உலர்த்தினால் இதை அடையலாம்.

இது பழுப்புநிற நிலையற்ற தூள்; நீரால் எளிதில் சிதைகிறது. ஹைடிரோகுளோரிக் அமிலத்துடன் வினைப்பட்டு மூவிணைதிறன் சேர்மத்தைக் கொடுக்கிறது. இது ஆக்சிஜனேற்றியாக வினைபுரிகிறது. மாங்கனீஸ் உப்புகளைப் பெர்மாங்கனேட்டாக ஏற்றமடையச் செய்கிறது.

ஈரிணைதிறன் பிஸ்மத் சேர்மங்களும் சில காணப்படுகின்றன: Bi_2O_3-ஐ கார்பன் மானாக்சைடுடன் ஒடுக்கினால் பிஸ்மத் மானாக்ஸைடை அடையலாம். பிஸ்மத்தைல் ஆக்சலேட்டைக் காற்றில்லாமல் சூடு செய்தாலும் இதை அடையலாம்.

$$Bi_2O_3 + CO \rightarrow 2BiO + CO_2$$
$$(BiO)_2C_2O_4 \rightarrow 2BiO + 2CO_2$$

பிஸ்மத் மாஞக்ஸைடு பொட்டாசியம் பெர்மாங்கனேட்டையும், ஃபெலிங்ஸ் கரைசலையும் ஒடுக்குகிறது. ஆகையால் இது ஓர் ஆக்சிஜன் ஒடுக்கியாகும். கார ஸ்டேன்னஸ் குளோரைடால் இது ஒடுக்கமடைகிறது. இது Bi_2O_3-ம் பிஸ்மத்தும் சேர்ந்த கலவையெனக் கருதப்படுகிறது.

பண்பறி பகுப்புமுறை: இதன் உப்பின் அமிலக் கரைசலினுள் H_2S-ஐச் செலுத்திஞல் பழுப்பு நிறத்தில் Bi_2S_3 வீழ்படிவாகக் கிடைக்கிறது. இதன் உப்புக் கரைசலுடன் சோடியம் ஸ்டேன்னட்டைச் சேர்த்தால் கறுப்பு நிறத்தில் பிஸ்மத் உலோகம் வீழ்படிவாகக் கிடைக்கிறது.

$$NaHSnO_2+H_2O \rightarrow NaHSnO_3+2[H]$$

$$BiCl_3+3[H] \rightarrow Bi+3HCl$$

14. சல்ஃபர்

(Sulphur)

தோற்றம் : சல்ஃபர் தனிம நிலையில், இத்தாலி, சிசிலி, வட அமெரிக்கா, ஜப்பான் ஆகிய நாடுகளில் அதிக அளவில் காணப்படு கின்றது. இது எரிமலைகளில் இருக்கும் பொருள்களில் தனிமநிலை யிலும் சுண்ணும்புக்கல், ஜிப்ஸம் ஆகியவற்றுடன் சேர்மங்களாகவும் இருக்கிறது. கந்தகச் சேர்மங்களில் முக்கியமானவை : (a) காப்பர் பைரட்ஸ் ($CuFeS_2$); (b) அயர்ன் பைரட்ஸ் (FeS_2); (c) கலினு (PbS); (d) ஸிங்பிலண்டு (ZnS); (e) சின்னபார் (HgS); (f) ஆர்பி மென்ட் (As_2S_3); (g) பெரஸ் சல்ஃபேட்டு ($FeSO_4 . 7H_2O$); (h) ஜிப்ஸம் ($CaSO_4 . 2H_2O$). மேலும், வெங்காயம், வெள்ளைப்பூண்டு, முட்டை, கடுகு போன்ற பல பொருள்களிலும் கந்தகம் காணப்படுகிறது.

பிரித்தெடுத்தல் (1) சிசிலி முறை (Sicilian process) : சிசிலி போன்ற எரிமலைப் பிரதேசங்களில் கிடைக்கும் கந்தகத்தை, மண், சுண்ணும்புக்கல் முதலியவைகளினின்று நீக்கிச் சுத்தம் செய்து, பின் கந்தகக் கட்டிகளை வட்டச் சூளைகளில் குவிக்கப்படுகிறது. எரியும்போது சிறிது கந்தகம் எரிபொருளாகப் பயன்படுகிறது. வெப்பத்திஞல் உருகின கந்தகம் சாய்ந்த தரையின் அடிவழியாகச் சென்று, அதற் கென்று வைக்கப்பட்டிருக்கும் மரத்தொட்டியை அடைகிறது. இவ்வாறு கிடைக்கும் கந்தகத்தைப் பண்படாக் கந்தகம் என்கிறோம்.

சுத்தம் செய்தல் : காய்ச்சி வடித்தல் முறையில் சுத்தம் செய்யப் படுகிறது. மேலே கிடைத்த கந்தகத்தைக் காற்றுப்புகா இரும்பு வாளி களிலிட்டுக் காய்ச்சப்படுகிறது. ஆவியாகும் கந்தகம் செங்கல் சுவர் களையுடைய அறைகளை அடைகிறது. இங்கு ஆவி குளிர்ச்சியடைந்து பொடியாகப் படியும் கந்தகத்தைத்தான் பூக்கந்தகம் (flowers of sulphur) என்கிறோம்; கந்தக ஆவி மேலும் வரவர வெப்பம் அதிக மாவதால் இது உருகி அடித்தளத்தில் தங்குகிறது. இதை அறையி

னின்றும் வெளியேற்றி உருளை வடித்தான அச்சுகளில் வார்த்துக் குளிர வைத்து உருளைக் கந்தகம் (roll sulphur) தயாரிக்கப்படுகிறது.

(2) ஃபிராஷ் முறை: பொது மையமுடைய மூன்று நீண்ட குழாய்கள் பூமிக்குள் இறக்கப்படுகின்றன. வெளிக்குழாயின் வழியாக 180° வரை சூடுபடுத்தப்பட்ட கொதிநீரை அதிக அழுத்தத்தில் செலுத்தி கந்தகத்தை உருகும்படி செய்யப்படுகிறது; நடுக்குழாயின் வழியாக வெப்பக் காற்றை மிக அழுத்தத்தில் செலுத்துவதன்மூலம் கந்தகத்தை நீருடன் கலந்து நுரைத்த நிலையில் இடையேயுள்ள குழாய் வழியாகப் பூமியின் மேல் மட்டத்திற்குக் கொண்டுவரப்படுகிறது; இது குளிர வைத்துப் பெறப்படும் கந்தகம் 99·5% தூய்மையானதாகும்.

(3) லெப்லான்க் முறையில் Na_2CO_3-ஐத் தயாரிக்கும்பொழுது CaSஉடன் விளைவாகக் (byeproduct) கிடைக்கிறது. இதை நீருடன் சேர்த்து, CO_2ஐ இதனுள் செலுத்திக் கொதிக்கவைத்தால் H_2S உண்டாகிறது. இதை அயர்ன் ஆக்ஸைடு வேகமாற்றி முன்னிலையில் காற்றினால் ஏற்றம் அடையச் செய்தால், சல்ஃபர் கிடைக்கிறது.

$$CaS + H_2O + CO_2 \rightarrow CaCO_3 + H_2S$$
$$2H_2S + O_2 \rightarrow 2H_2O + 2S$$

(4) சல்ஃபைடு தாதுக்களை வறுத்துக் கிடைக்கும் சல்ஃபர் டைஆக்ஸைடை 1100°-ல் கார்பனால் ஒடுக்கம் அடையச் செய்தும் சல்ஃபரைப் பெறலாம்.

$$SO_2 + C \overset{1100^\circ}{\rightleftharpoons} CO_2 + S$$

பண்புகள்: இது வெண்மை கலந்த மஞ்சள் நிறத் திடப் பொருள்; புறவேற்றுமை காட்டும் தன்மையுடையது; நீரில் கரையாது; கார்பன்டைசல்ஃபைடு, பென்ஸீன் போன்ற கரைப்பான்களில் எளிதில் கரையும். இதன் உருகுநிலை–114°, கொதிநிலை–444°. இது மின்சாரத்தைக் கடத்தாது. இதைக் காற்றில் எரித்தால் சிறிதளவு SO_3வுடன், SO_2-ஐத் தருகிறது.

$$S\alpha + O_2 \rightarrow SO_2 + 71{\cdot}08 \text{ கலோரி}$$
$$2SO_2 + O_2 \rightleftharpoons 2SO_3$$
$$S\beta + O_2 \rightarrow SO_2 + 71{\cdot}72 \text{ கலோரி}$$

அயர்ன், காப்பர் போன்ற உலோகத் தூள்களை சல்ஃபருடன் சேர்த்துச் சூடு செய்தால் அந்தந்த உலோக சல்ஃபைடுகள் உண்டாகின்றன. இதன் ஆவி சிவப்பாகச் சூடு செய்யப்பட்ட கார்பனுடன் CS_2-ஐத் தருகிறது; பாஸ்பரஸ், ஆர்சினிக் ஆகியவற்றுடன் பென்டா

சல்ஃபைடையும், டீரைசல்ஃபைடையும் தருகிறது; அடர் நைட்ரிக், சல்ஃபூரிக் அமிலங்களினுல் ஏற்றம் அடைகிறது.

$$S+6HNO_3 \rightarrow H_2SO_4+6NO_2+2H_2O$$

$$S+2H_2SO_4 \rightarrow 2H_2O+3SO_2$$

சல்ஃபர் அம்மோனியம் சல்ஃபைடில் கரைந்து மஞ்சள் அம்மோனியம் பாலிசல்ஃபைடைத் $(NH_4)_2Sx$ தருகிறது.

சல்ஃபரின் புறவேற்றுருவங்கள்
(Allotropes of Sulphur)

(a) **சாய்சதுர சல்ஃபர்** (Rhombic Sulphur) : உருகிய சல்ஃபரைக் கார்பன் டை சல்ஃபைடில் கரைத்து, கரைசலைக் காற்றுப் படும்படி வைத்தால் கார்பன் டை சல்ஃபைடு ஆவியாகிச் சென்றபின் சாய் சதுர வடிவத்தில் படிகங்கள் படிந்து நிற்கும். இதன் ஒப்பு அடர்த்தி–2·06°, உருகுநிலை—112·8°. இது லேசான மஞ்சள் நிறமுடையதாக இருக்கிறது. கார்பன் டை சல்ஃபைடில் எளிதில் கரையும். இது 96°-க்குக் கீழான வெப்ப நிலையில் நிலையானதாக இருக்கிறது. இதை α-சல்ஃபர் என்றும் அழைப்பர். X-கதிர் சோதனைகளிலிருந்து α-சல்ஃபர் ஆவி நிலையிலும், கரைசலிலும் S_8 மூலக்கூறுகளாக இருக்கின்றன என அறியப்படுகிறது.

(b) **ஊசி வடிவ சல்ஃபர்** (Monoclinic Sulphur): ஒரு மூசையில் உருகிய சல்ஃபரை உருக்கிக் குளிரச்செய்தால், படியும் ஏட்டைக் குச்சியால் குத்தித் துளையிட்டு உள்ளிருக்கும் திரவத்தை வெளியே ஊற்றவேண்டும். பரப்பில் உள்ள மேலேட்டை நீக்கினுல், உட்புறம் ஊசிபோன்ற படிகங்கள் காணப்படும். இதை பீட்டா சல்ஃபர் என்பர். இது ஆல்ஃபா சல்ஃபரைவிடச் சிறிது ஆழ்ந்த மஞ்சள் நிறமுடையது; நீரில் கரையாது; கார்பன் டைசல்ஃபைடில் கரையும். இதன் ஒப்பு அடர்த்தி–1·96. α-சல்ஃபரைப் போன்று அவ்வளவு நிலையானதன்று. இச் சல்ஃபர் 96°க்குக் கீழ் நிலையற்றது. 96°-ல் α, β இரண்டு சல்ஃபர்களும் சமநிலையில் இருக்கும்.

$$\alpha \text{ சல்ஃபர்} \overset{96^\circ}{\rightleftharpoons} \beta \text{ சல்ஃபர்}$$

இந்த வெப்பநிலையை இடைநிலை வெப்பநிலை (transition temperature) என்பர்.

(c) **களி சல்ஃபர்** (Plastic Sulphur): கொதிக்கும் சல்ஃபரைக் (445°) குளிர்ந்த நீரில் ஊற்றி உடனடியாகக் குளிரச்செய்தால், பாகு

போன்ற களி சல்ஃபர் உண்டாகிறது. இது படிக உருவமிலா பிசுபிசுப்பான ரப்பர்போல நீண்டு சுருங்கும் தன்மையுடையது; பழுப்பு நிறமுடையது. இதன் ஒப்பு அடர்த்தி 1·956. கார்பன் டை சல்ஃபைடில் கரையாது. சில நாட்களில் மெதுவாக α-சல்ஃபராக மாறுகிறது. பாகுபோல இருக்கும் இந்த சல்ஃபரை காம்மா [γ] சல்ஃபர் என்றும் கூறுவர்.

பால் சல்ஃபர் (Milk Sulphur): நீற்றின சுண்ணும்பு, பூக் கந்தகம் ஆகியவற்றுடன் நீரைச் சேர்த்துக் கொதிக்கவைத்தால் கால்சியம் பென்டா சல்ஃபைடு கிடைக்கிறது; இக் கரைசலுடன் ஹைட்ரோகுளோரிக் அமிலத்தைச் சேர்த்தால், படிக வடிவமிலா பால் போன்ற வெண்மையான வீழ்படிவு உண்டாகிறது. இது கார்பன் டைசல்ஃபைடில் கரையும்.

$$3Ca(OH)_2 + 12S \rightarrow 2CaS_5 + CaS_2O_3 + 3H_2O$$
$$CaS_5 + 2HCl \rightarrow CaCl_2 + H_2S + 4S \downarrow$$

கூழ் சல்ஃபர் (Colloidal Sulphur): சோடியம் தயோ சல்ஃபேட்டுக் கரைசலே அமிலமயமாக்கினுல், இது உண்டாகிறது. H_2Sஐ சல்ஃபர் டைஆக்ஸைடுக் கரைசலினுள் செலுத்தும்போதும் இது கிடைக்கிறது.

$$Na_2S_2O_3 + H_2SO_4 \rightarrow Na_2SO_4 + H_2O + SO_2 + S \downarrow$$
$$2H_2S + SO_2 \rightarrow 3S \downarrow + 2H_2O$$

இந்தக் கூழ் சல்ஃபருடன் படிகாரத்தைச் சேர்த்தால் திரிந்துவிடும் (coagulates). இதை டெல்டா சல்ஃபர் என்றும் சொல்லுவர்.

நாக்கிரியஸ் சல்ஃபர் (Nacreous Sulphur): சல்ஃபரை பென்ஸீன் கரைசலில் இருந்து படிகமாக்கும்போது ஏடுகள் போன்று வடிவமுடைய சல்ஃபர் கிடைக்கிறது. இது முத்துகளைப் போன்று பொலிவுடையதால் இது ஆங்கிலத்தில் இப்பெயரைப் பெறுகிறது. இது β சல்ஃபர் வகையைச் சேர்ந்ததாகக் காணப்பட்டாலும், படிகங்களின் கோணங்களில் சில வேற்றுமைகளைப் பெற்றுள்ளது.

சல்ஃபர் ஆவி: சல்ஃபரைச் சூடு செய்தால், பின்வரும் மாற்றங்கள் நிகழ்ந்து 445°-ல் ஆரஞ்சு சிவப்பு நிற ஆவியைத் தருகிறது. பல வேறுபட்ட வெப்ப சாய்சதுர $S \overset{96^\circ}{\rightleftharpoons}$ ஊசி $S \overset{120^\circ}{\rightleftharpoons}$ இயக்க முறு S (mobile) $\overset{180^\circ}{\rightleftharpoons}$ பாகு S (plastic) $\overset{444^\circ}{\rightleftharpoons}$ சல்ஃபர் ஆவி நிலைகளில் சல்ஃபரின் ஆவி அடர்த்திகள் S_8, S_6, S_4 வாய்பாடுகளைக் காட்டுவதாக அமைந்துள்ளது.

பயன்கள் : சல்ஃபர் டைஆக்ஸைடு, சல்ஃபூரிக் அமிலம், தீக் குச்சிகள், வாணங்கள், வெடிமருந்து, சாயங்கள் முதலியன தயாரிக்கப் பயன்படுகிறது. சல்ஃபர் டைஆக்ஸைடு ஒரு சிறந்த பூச்சிக் கொல்லியாகும். இதன் சேர்மமான கால்சியம் சல்ஃபைடு காகிதம் தயாரிக்கும் தொழிலில் பயன்படுகிறது. மேலும் உரங்கள் தயாரிக்கும் தொழிற் சாலையிலும், ரப்பரைப் பதனிடுவதற்கும் கந்தகம் பயன்படுகிறது.

சல்ஃபர் சேர்மங்கள்

ஹைட்ரஜன் சல்ஃபைடு (Hydrogen sulphide) : இது சல்ஃபரைக் கொண்டுள்ள கரிமப் பொருள்கள் அழுகும்பொழுது உண்டாகிறது. (i) ஹைட்ரஜனைக் கொதிக்கும் சல்ஃபரினுள் செலுத்தி இதைப் பெறலாம்; (ii) சல்ஃபைடுகளை ஹைட்ரஜனில் சூடு செய்தால் இவ்வாயு உண்டாகிறது; (iii) சோதனைச் சாலையில், நீர்த்த HCl அமிலத்தை பெரஸ் சல்ஃபைடுடன் கிப் சாதனத்தில் வினைப்படுத்துவதன் மூலம் H_2S தயாரிக்கப்படுகிறது; பெரஸ் சல்ஃபைடில் இருக்கும் மாசுவான சிறிதளவு அயர்னுடன்

$$FeS+2HCl \rightarrow FeCl_2+H_2S$$

ஹைட்ரோ குளோரிக் அமிலம் வினைப்படுவதனால் சிறிதளவு ஹைட்ரஜனும் உண்டாகிறது; (iv) எனவே தூய நிலையில் H_2S தேவைப்படும் பொழுது, ஆன்டிமனி சல்ஃபைடை அடர் ஹைட்ரோகுளோரிக் அமிலத்துடன் சேர்த்துச் சூடு செய்யப்படுகிறது.

$$Sb_2S_3+6HCl \rightarrow 2SbCl_3+3H_2S$$

கால்சியம் சல்ஃபைடை அமிலத்துடன் வினைப்படுத்தியும் அல்லது மக்னீசியம் ஹைட்ரோ சல்ஃபைடு கரைசலை 60°-க்குச் சூடு செய்தும் H_2Sஐத் தூயநிலையில் தயாரிக்கலாம். $Mg(HS)_2$ஐப் பெறுவதற்குச் சுத்தம் அல்லாத H_2S வாயுவை மக்னீசியம் ஆக்ஸைடைக் கொண்டுள்ள நீரினுள் செலுத்தப்படுகிறது.

$$MgO+2H_2S \rightarrow Mg(HS)_2+H_2O$$

அலுமினியம் சல்ஃபைடை நீரால் சிதைப்பதன் மூலமும் H_2Sஐத் தூயநிலையில் பெறலாம்.

$$Al_2S_3+6H_2O \rightleftharpoons 2Al(OH)_3+3H_2S$$

பண்புகள் : இது ஒரு நிறமற்ற எரியக்கூடிய வாயு; அழுகிய முட்டையின் நாற்றத்தையுடையது; இது குளிர்ந்த நீரில் சிறிதளவு கரையக்கூடியது; கரைசல் அமிலத் தன்மையைப் பெற்றிருக்கும்; இது நச்சுத் தன்மையது; காற்றில் நீலநிறச் சுடருடன் எரிந்து நீரையும்

சல்ஃபரையும் தருகிறது. சோடியம் ஹைட்ராக்ஸைடுடன் வினைப்பட்டு இரண்டுவித உப்புகளைக் கொடுக்கிறது.

$$NaOH + H_2S \rightarrow NaHS + H_2O$$
$$2NaOH + H_2S \rightarrow Na_2S + 2H_2O$$

இவ்வாயு ஒரு சிறந்த ஆக்ஸிஜன் ஒடுக்கியாகும்; பெரிக் உப்புகளை பெரஸ் உப்புகளாகவும், ஹாலஜன்களை ஹைட்ரஜன் ஹாலைடுகளாகவும், சல்ஃபர் டைஆக்ஸைடை சல்ஃபராகவும் ஒடுக்குகிறது. மேலும் அமிலம் கலந்த ஊதா நிற $KMnO_4$ கரைசலை நிறமற்ற மாங்கனீஸ் சல்ஃபேட்டாகவும், அமிலம் கலந்த ஆரஞ்சு நிற $K_2Cr_2O_7$ஐப் பச்சைநிறக் குரோமியம் சல்ஃபேட்டாகவும் குறைக்கிறது.

$$2FeCl_3 + H_2S \rightarrow 2FeCl_2 + 2HCl + S$$
$$H_2S + Br_2 \rightarrow 2HBr + S$$
$$H_2S + I_2 \rightarrow 2HI + S$$
$$2H_2S + SO_2 \rightarrow 2H_2O + 3S$$
$$2KMnO_4 + 3H_2SO_4 + 5H_2S \rightarrow K_2SO_4 + 2MnSO_4 + 8H_2O + 5S\downarrow$$
$$K_2Cr_2O_7 + 4H_2SO_4 + 3H_2S \rightarrow K_2SO_4 + Cr_2(SO_4)_3 + 7H_2O + 3S\downarrow$$

இவ்வாயு உலோகங்களுடன் வினைப்பட்டு அவற்றின் சல்ஃபைடுகளை உண்டாக்குகிறது.

$$Cu + H_2S \rightarrow CuS + H_2$$
$$Pb + H_2S \rightarrow PbS + H_2$$

இது லெட் அஸிடேட்டுத் தாள் அல்லது மெர்குரஸ் நைட்ரேட்டுத் தாளைக் கறுப்பு நிறமாக மாற்றுகிறது. இவ்வாயு கனிம வேதியியலில் பண்பறி பகுப்பு முறையில் அதிக அளவில் பயன்படுகிறது.

ஹைட்ரஜன் சல்ஃபைடு பகுப்பு முறையில் கரணியாகப் பயன்படுதல்: 1831ஆம் ஆண்டில் லீபிக் (Liebig) என்பவர் முதன் முதலாக, ஹைட்ரஜன் சல்ஃபைடு உலோக உப்புகளுடன் வினைப்பட்டு சல்ஃபைடுகளைத் தருவதைப் பயன்படுத்தி, உலோக உறுப்புகளைக் (radicals) கண்டறிந்து அவைகளைப் பகுத்து அவற்றைக் கண்டு அறிய முடியும் என்பதை அறிவித்தார்.

$$M_2SO_4 + H_2S \rightarrow M_2S\downarrow + H_2SO_4$$

உலோக சல்ஃபைடுகள் பிரித்துக் காணக்கூடியவாறு பல நிறங்களைப் பெற்றிருக்கின்றன: (உ-ம்.) Sb_2S_3-ஆரஞ்சு; As_2S_3-மஞ்சள்; ZnS-வெள்ளை; CuS, PbS-கருமை. எனவே, சல்ஃபைடின் நிறத்தைக் கொண்டு அது என்ன உலோக சல்ஃபைடு என அறியலாம்.

சல்ஃபைடுகளின் கரைதிறன் தன்மையைக் கொண்டும் அவைகளை இரண்டு வகைகளாகப் பிரிக்கலாம்.

(a) நீர்த்த அமிலங்களில் வீழ்படிவாகக் கிடைக்கும் சல் ஃபைடுகள் : இவைகளை (i) கார சல்ஃபைடு அல்லது மஞ்சள் அம் மோனியம் சல்ஃபைடில் கரையக்கூடியவை (As, Sb, Sn சல்ஃபைடு கள்) ; (ii) கரையாதவை (Hg, Pb, Cu, Cd, Bi) என இரண்டு வகை யான சல்ஃபைடுகளாகப் பிரிக்கலாம்.

(b) அம்மோனியா கரைசலில் வீழ்படிவாகக் கிடைக்கும் சல்ஃபைடுகள் : இவைகள் அமிலங்களில் கரையும் தன்மையுடையன : (உ - ம்.) Mn, Zn, Co, Ni சல்ஃபைடுகள்.

சல்ஃபைடுகளை அமிலம் அல்லது கார ஊடகத்தில் (medium) வீழ் படிவாகப் பெறுவதைக் கரைதிறன் பெருக்கக் (solubility product) கொள்கையின் அடிப்படையில் தெளிவாக விளக்கலாம். H_2S-ன் கரை திறன் பெருக்கத்தைப் பின்வருமாறு குறிக்கலாம் :

$$H_2S \rightleftharpoons 2H^+ + S^{--}$$

$$\frac{[H^+]^2\,[S^{-2}]}{[H_2S]} = K$$

$$[H^+]^2\,[S^{--}] = K\,[H_2S] = Ks$$

எனவே, பூரிதக் கரைசலில், அயனிப் பெருக்கம் = கரைதிறன் பெருக்கம் = Ks.

ஒரு மின்பகு பொருளின் அயனிப் பெருக்கம், கரைதிறன் பெருக்கத்தைவிட அதிகமாகும்பொழுது, அது வீழ்படிவாகக் கிடைக் கிறது. இக்கருத்தை மனத்தில் கொள்வோமேயானல் ஏன் சில சல்ஃபைடுகள் அமிலத்திலும் சில கார ஊடகத்திலும் வீழ்படிவாகக் கிடைக்கின்றன என்பது நன்கு புலனாகும்.

(i) அமில ஊடகத்தில் : இங்கு H_2Sஐ அமிலமயத்திலுள்ள உலோக உப்புக் கரைசலினுள் செலுத்தப்படுகிறது. HCl எளிதில் மின்பகு பொருளாக இருப்பதால் பெருவாரியாக அயனிகளாகப் பிரி கிறது. இதனுல் அதிக அளவில் H^+ அயனிகள் உண்டாகின்றன. இந்தப் பொது அயனி (H^+) விளைவால் (common ion effect) H_2Sன் அயனிகளாகப் பிரியும் தன்மை குறைக்கப்படுகிறது. எனவே, கரைசலில் S^{--}அயனிகள் சிறிதளவே காணப்படும். இதனுல் குறைந்த அளவு கரைதிறன் பெருக்கத்தைப் பெற்றுள்ள சல்ஃபைடுகளே இச்சூழ் நிலையில் வீழ்படிவுகளாகக் கிடைக்கின்றன : (உ - ம்.) பகுதி II-ல்

காணப்படும் Pb, Hg, Cu, Cd, Bi, As, Sb, Sn சல்ஃபைடுகள் நீர்த்த HCl அமிலச் சூழ்நிலையில் வீழ்படிவுகளாகப் பெறப்படுகின்றன. அதிக அளவு கரைதிறன் பெருக்கத்தைப் பெற்றுள்ள சல்ஃபைடுகள் அமில ஊடகத்தில் வீழ்படிவாக்கப்படுவதில்லை (Mn, Zn, Co, Ni சல்ஃபைடுகள்). இதற்குக் காரணம் இவைகளின் அயனிப் பெருக்கம் (ionic product) இவைகள் கீழ்படிவாகக் கிடைப்பதற்குத் தேவையான அளவு இல்லாமல் குறைந்திருப்பதேயாகும். இதற்காகத்தான் S^{--} அயனிகளை, பொது அயனி (H^+) விளைவினால் அமிலம் கொண்டு குறைக்கப்படுகிறது.

(ii) **கார ஊடகத்தில்:** இங்கு H_2Sஐ அம்மோனியா ஊடகத்தில் உள்ள உலோக உப்புக் கரைசலினுள் செலுத்தப்படுகிறது. NH_4OH அயனிகளாகப் பிரிந்து NH_4^+, OH^- அயனிகளைத் தருகிறது. உண்டாகும் OH^-அயனிகள், H_2S அயனிகளாகப் பிரிவதால் உண்டாகும் H^+ அயனிகளைக் கவர்ந்து, அயனியாகாத நீர்மூலக்கூறுகளைத் தருகிறது ; எனவே, H^+ அயனிகள் குறைக்கப்படுகின்றன. இதனால் H_2S-ன் அயனிப் பெருக்கம் அதன் கரைதிறன் பெருக்கத்தைவிடக் குறைகிறது ; அயனிப் பெருக்கம் Ks-க்குச் சமமாக ஆவதற்காக மேலும் மேலும் H_2S அயனிகளாகப் பிரிகிறது. எனவே S^{-2} அயனிகள் அதிக அளவில் உண்டாகின்றன. இந்நிலையில் கரைதிறன் பெருக்கத்தை அதிக அளவு பெற்றுள்ள பகுதி IV-ல் காணப்படும் ZnS, MnS, CoS, NiS ஆகியவைகள் எளிதில் வீழ்படிவாக்கப்படுகின்றன.

சல்ஃபைடுகளின் கரைதிறன் பெருக்கம்

பகுதி IV		பகுதி II	
மாங்கனீஸ் சல்ஃபைடு	$1{\cdot}4 \times 10^{-16}$	லெட் சல்ஃபைடு	$3{\cdot}4 \times 10^{-28}$
சின்க் சல்ஃபைடு	$1{\cdot}2 \times 10^{-23}$	காட்மியம் சல்ஃபைடு	$3{\cdot}6 \times 10^{-29}$
நிக்கல் சல்ஃபைடு	$1{\cdot}4 \times 10^{-24}$	காப்பர் சல்ஃபைடு	$8{\cdot}5 \times 10^{-45}$
கோபால்ட்டு சல்ஃபைடு	3×10^{-26}	மெர்குரிக் சல்ஃபைடு	$4{\cdot}1 \times 10^{-53}$

II b பகுதி சல்ஃபைடுகள் [As_2S_3, Sb_2S_3, SnS_2] சிறிது அம்மோனியம் பாலி சல்ஃபைடு $(NH_4)_2S$ கலந்த சோடியம் ஹைட்ராக்ஸைடு கரைசலில் கரைந்து தயோ சேர்மங்களைத் தருகின்றன. II a பகுதி சல்ஃபைடுகள் (PbS, HgS, CuS, CdS, BiS) மேற்சொன்ன கரைசலில் கரைவதில்லை. எனவே, சல்ஃபைடுகளின் கரைதிறனில் காணப்படும் இந்த வேற்றுமையைப் பயன்படுத்தி II a பகுதி உலோகங்களை II b பகுதி உலோகங்களிலிருந்து பிரிக்கலாம் : (உ - ம்.) CuS, AS_2S_3 சேர்ந்திருந்தால் அவைகளை $(NH_4)_2S$ கலந்த $NaOH$ கரைசலுடன்

கொதிக்கவைத்தால், As_2S_3 மட்டும் கரைந்து கரைசலில் அம்மோனியம் தயோ ஆர்சினேட்டாகக் காணப்படுகிறது.

$$As_2S_3+3(NH_4)_2S+2S \rightarrow 2(NH_4)_3AsS_4$$

மேற்கூறியவைகள் எல்லாம் பண்பறி பகுப்பில் (qualitative analysis) ஹைட்ரஜன் சல்ஃபைடின் சில முக்கிய உபயோகங்களாகும்.

ஹைட்ரஜன் பெர்சல்ஃபைடு, H_2S_2 **(Hydrogen persulphide):** நன்ருகக் குளிர்விக்கப்பட்ட கால்சியம் பாலி சல்ஃபைடுடன் நீர்த்த ஹைட்ரோகுளோரிக் அமிலம் சேர்த்து இது பெறப்படுகிறது.

$$CaS_5+2HCl \rightarrow CaCl_2+H_2S_2+3S$$

இது கார மணமுடைய மஞ்சள் நிற எண்ணெயைப் போன்ற பொருள் ; இதில் ஹைட்ரஜன் டிரைசல்ஃபைடும் (H_2S_3) கலந்துள்ளது. சாதாரண வெப்பநிலையில் சிதைந்து H_2Sஐயும் சல்ஃபரையும் தருகிறது. ஹைட்ரஜன் டிரைசல்ஃபைடு கார்பன் டைசல்ஃபைடு, பென்ஸீன், குளோரஃபாரம் ஆகியவற்றில் கரையும்.

சல்ஃபர் ஹாலைடுகள் (Halides of Sulphur): சல்ஃபர், ஃபுளுரின், குளோரின் ஆகியவற்றுடன் பல சேர்மங்களைத் தருகிறது ; புரோமினுடன் நிலையில்லாத டைபுரோமைடைத் (S_2Br_2) தருகிறது. இதன் அயோடின் சேர்மங்களான டை அயோடைடு (S_2I_2), தயோனைல் அயோடைடு (SOI_2) ஆகியவைகளும் நிலையானவை அல்ல. இதன் ஃபுளுரைடுகள் தவிர மற்ற எல்லா ஹாலைடுகளும் நீராற் பகுத்தலுக்கு உட்படுகின்றன.

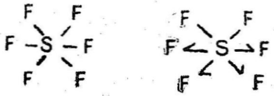
சல்ஃபர் ஹெக்சாஃபுளுரைடு, SF_6 **(Sulphur hexafluoride):** சல்ஃபர்ஃபுளுரினுடன் வினைப்படும்போது உண்டாகும் முக்கிய சேர்மம் SF_6 ஆகும். இதன் ஆவியை $-80°$-ல் சுருங்கச் செய்யலாம் ; நிறமற்ற, மணமற்ற வாயு. உருகிய KOH-ருல்கூட இது பாதிக்கப்படுவதில்லை. இச்சேர்மம் கார்பன் டெட்ராகுளோரைடுபோல மந்த குணமுடையது ; ஆனால், கொதிக்கும் சோடியத்துடன் வினைப்பட்டு சோடியம் சல்ஃபைடையும் சோடியம் ஃபுளுரைடையும் தருகிறது.

$$SF_6+8Na \rightarrow Na_2S+6NaF$$

S_2F_2, SF_4, S_2F_{10} ஆகியவைகள் சல்ஃபரின் மற்ற ஃபுளுரைடு சேர்மங்களாகும்.

SF_6-ன் அமைப்பு : இச்சேர்மத்தில் சல்ஃபர் ஆறு இணைதிற னுடையதாகக் காணப்படுகிறது. இது வாயுநிலையில் இருக்கும் ஒரு நிலையான சேர்மமாக இருப்பதால், இதில் சல்ஃபர் ஆறு சமவலுப்

பிணைப்பிஞல் ஃபுளுரின்களுடன் இணைக்கப்பட்டிருக்க வேண்டும் என அறியப்படுகிறது. அவ்வாறு இருக்குமேயாஞல் சல்ஃபரின் இணைதிறன் ஆர்பிட்டாலில் 12 எலெக்ட்ரான்கள் இருக்கும் (I). இவ்வமைப்பு (I) எண் எலெக்ட்ரான் கொள்கைக்கு மாருக இருப்பதஞல், சல்ஃபர்,



I II

இரண்டு சமவலுப் பிணைப்புகளையும், நான்கு ஒற்றை எலெக்ட்ரான் பிணைப்புகளையும் கொண்டுள்ளபடி அமைப்பைக் (II) குறிக்கலாம்.

சல்ஃபர் மோஞேகுளோரைடு, S_2Cl_2 (Sulphur monochloride): (i) சல்ஃபரை, தயோனைல் குளோரைடு அல்லது சல்ஃபூரைல் குளோரைடுடன் சேர்த்துச் சூடு செய்தால் இது உண்டாகிறது.

$$2SOCl_2+3S \rightarrow 2S_2Cl_2+SO_2$$
$$SO_2Cl_2+2S \rightarrow S_2Cl_2+SO_2$$

(ii) உலர்ந்த குளோரினை உருகிய சல்ஃபர் மீது செலுத்துவதன் மூலமும் S_2Cl_2ஐத் தயாரிக்கலாம்.

$$2S+Cl_2 \rightarrow S_2Cl_2$$

(iii) கார்பன் டைசல்ஃபைடிலிருந்து பெருமளவில் CCl_4ஐத் தயாரிக்கும்பொழுது, இது உடன்விளைவாகக் கிடைக்கிறது.

$$CS_2+3Cl_2 \rightarrow CCl_4+S_2Cl_2$$

இது ஆழ்ந்த மஞ்சள் நிறமுடைய ஒரு திரவம். மூக்கைத் துளைக்கும் கார மணமுடையது; நீரால் மெதுவாகச் சிதைக்கப்பட்டு, SO_2, HCl, மற்றும் S ஆகியவற்றைத் தருகிறது.

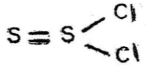
$$S_2Cl_2+2H_2O \rightarrow SO_2+H_2S+2HCl \times 2$$
$$2H_2S+SO_2 \rightarrow 2H_2O+3S$$

$$2S_2Cl_2+2H_2O \rightarrow SO_2+4HCl+3S$$

இது சல்ஃபர், குளோரின், அயோடின் ஆகியவற்றைக் கரைக்கிறது.

$$S_2Cl_2+S \rightarrow S_xCl_2 \ (x=3,\ 4)$$
$$S_2Cl_2+Cl_2 \rightarrow 2SCl_2$$
$$S_2Cl_2+3Cl_2 \rightarrow 2SCl_4$$

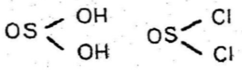
இது மஸ்டர்டு வாயுவைத் (mustard gas) தயாரிப்பதற்கும், ரப்பரைப் பதனிடுவதற்கும் பயன்படுகிறது. இதன் அமைப்பு :



சல்ஃபர் மோனோபுரோமைடு, S_2Br_2 **(Sulphur monobromide) :** சல்ஃபரையும் புரோமினையும் சம விகிதத்தில் மூடிய குழாயில் 100°-க்குச் சூடு செய்து கிடைக்கும் பொருளைக் குறைக்கப்பட்ட அழுத்தத்தில் காய்ச்சி வடித்தால், S_2Br_2 சிவப்பு நிறத் திரவமாகக் கிடைக்கிறது. இதன் உருகுநிலை −46°. இது நீரால் சிதைக்கப்படுகிறது.

ஆக்ஸிஹாலைடுகள்
(Oxyhalides)

தயோனைல் குளோரைடு, $SOCl_2$ **(Thionyl chloride) :** இதை சல்ஃபூரஸ் அமிலத்தின் குளோரைடு எனக் கூறலாம்.



(a) சல்ஃபர் டைஆக்ஸைடை பாஸ்பரஸ் பென்டாகுளோரைடுடன் வினைப்படுத்தினால் $SOCl_2$ உண்டாகிறது.

$$SO_2 + PCl_5 \rightarrow SOCl_2 + POCl_3$$

(b) SO_3 ஐ சல்ஃபர் மோனோகுளோரைடுடன் சேர்த்து இலேசாகச் சூடு செய்தால் இது கிடைக்கிறது.

$$S_2Cl_2 + SO_3 \rightarrow SOCl_2 + SO_2 + S$$

(c) அதிக அளவு SO_2ஐக் கார்பனைல் குளோரைடுடன் சேர்த்துச் சூடான கரி மீது செலுத்துவதன் மூலமும் இதைப் பெறலாம்.

$$COCl_2 + SO_2 \rightarrow CO_2 + SOCl_2$$

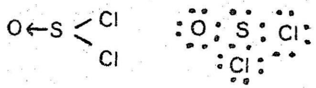
இது ஒரு நிறமற்ற திரவம். கொதிநிலை −78·8° ; கார மணமுடையது. நீராற் பகுக்கப்படும்போது சல்ஃபூரஸ் அமிலத்தைத் தருகிறது ; இவ்வினையை

$$SOCl_2 + 2H_2O \rightarrow H_2SO_3 + 2HCl$$

கனிம வேதியியலில் குளோரினேற்றத்திற்காகப் பயன்படுத்துகிறார்கள்.

இது பொட்டாசியம் புரோமைடுடன் வினைப்படும்பொழுது, தயோனைல் புரோமைடையும் தயோனைல் குளோரோ புரோமைடையும் தருகிறது. $SOBr_2$ ஆரஞ்சு நிறத் திரவம். $SOClBr$ மஞ்சள் நிறத் திரவம். $SOCl_2$ஐ AsF_3-யுடன் சூடு செய்தால் தயோனைல் ஃபுளூரைடு, SOF_2 கிடைக்கிறது. இது ஒரு நிறமற்ற வாயு.

$SOCl_2$-ன் அமைப்பு :



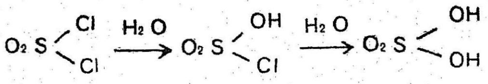
சல்ஃபூரைல் குளோரைடு, SO_2Cl_2 **(Sulphuryl chloride):** சூரிய ஒளியில் SO_2 ஐக் குளோரினுடன் வினைப்படுத்தினால் SO_2Cl_2 கிடைக்கிறது. திரவ குளோரின், கற்பூரம் வேகமாற்றியின் முன்னிலை யில் SO_2-வுடன் சேர்வதனாலும் இது உண்டாகிறது.

$$SO_2 + Cl_2 \rightarrow SO_2Cl_2$$

மெர்குரிக் சல்ஃபேட்டு முன்னிலையில் குளோரோசல்ஃபோனிக் அமிலத்தைச் சூடு செய்வதன் மூலமும் இதைத் தயாரிக்கலாம்.

$$2ClSO_2OH \rightarrow SO_2Cl_2 + SO_2(OH)_2$$

இது ஒரு நிறமற்ற திரவம்; அடர்த்தி 1·67. இதை நீருடன் இலேசாகச் சூடு செய்தால் முதலில் குளோரோ சல்ஃபோனிக் அமிலத் தையும், பின் சல்ஃபூரிக் அமிலத்தையும் தருகிறது.



எனவே, இதை சல்ஃபூரிக் அமிலத்தின் குளோரைடு எனக் கூறலாம். கரிமவேதியியலில் கரிமச் சேர்மங்களில் $-SO_2Cl$ உறுப்பைப் புகுத்துவதற்கு இது மிகவும் பயன்படுகிறது; சாக்கரீன் (saccharin) தயாரிக்கப் பயன்படுகிறது. இதன் பெட்ரோல் கரைசல் உல்லன் துணியைச் சுருங்காமல் இருக்கச் செய்கிறது. SO_2Cl_2-ன் அமைப்பு : இது ஈரிணை திறனுடைய $>SO_2$ உறுப்பைப் பெற்றுள்ளது. மேற் கண்டபடி இதை சல்ஃபூரிக் அமிலத்தின் குளோரைடு எனக் கருதலாம். எனவே, இதன் அமைப்பு :

ஆக்ஸைடுகள்
(Oxides)

சல்ஃபரின் சில முக்கியமான ஆக்ஸைடுகள் பின்வருமாறு :

சல்ஃபர் மோனாக்ஸைடு, SO (Sulphur monoxide) : சல்ஃபர் டைஆக்ஸைடை மின் இறக்கலுக்கு (electric discharge) உட்படுத்துவதன் மூலம் இதைத் தயாரிக்கலாம். SO_2ஐ சல்ஃபருடன் 200°-க்குச் சூடுசெய்தோ அல்லது சில்வரை தயோனைல் குளோரைடுடன் வினைப்படுத்தியோ இதைப் பெறலாம்.

$$S+SO_2 \rightarrow 2SO$$
$$SOCl_2+2Ag \rightarrow 2AgCl+SO$$

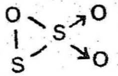
இது ஒரு நிலையில்லாத, நிறமற்ற வாயு ; குறைந்த அழுத்தத்தில் இது குளோரின், புரோமின் ஆகியவற்றுடன் சேர்ந்து தயோனைல் ஹாலைடுகளைத் தருகிறது. நீருடன் வினைப்பட்டு H_2Sஐயும் SO_2ஐயும் தருகிறது.

$$H_2O+3SO \rightarrow 2SO_2+H_2S$$

சல்ஃபர் செஸ்க்யு ஆக்ஸைடு, S_2O_3 (Sulphur sesquioxide) : சல்ஃபர் தூள், திரவ சல்ஃபர் டிரைஆக்ஸைடுடன் தீவிரமாக வினைப்படும்பொழுது இது உண்டாகிறது.

$$SO_3+S \rightarrow S_2O_3$$

இது நீலம் கலந்த பச்சை நிறத் திண்மம் ; மிகவும் நிலையில்லாதது. நீரால் தீவிரமாகச் சிதைக்கப்படும்பொழுது சல்ஃபர், சல்ஃபூரிக் அமிலம், டிரைதயோனிக் அமிலம் ஆகியவற்றை உண்டாக்குகிறது. இதன் அமைப்புப் பின்வருமாறு இருக்கலாம் எனக் கருதப்படுகிறது :



சல்ஃபர் டைஆக்ஸைடு, SO_2 (Sulphur dioxide) : சல்ஃபரைக் காற்றில் எரிக்கும்பொழுது இது உண்டாகிறது. (i) இவ்வாயுவைக் காப்பர், மெர்குரி, சில்வர் போன்ற உலோகங்களை அடர் சல்ஃபூரிக் அமிலத்துடன் வினைப்படுத்துவதன் மூலம் தயாரிக்கலாம்.

$$2H_2SO_4+Cu \rightarrow CuSO_4+SO_2+2H_2O$$
$$2H_2SO_4+Hg \rightarrow HgSO_4+SO_2+2H_2O$$
$$2H_2SO_4+2Ag \rightarrow Ag_2SO_4+SO_2+2H_2O$$

(ii) சோதனைச்சாலையில் காப்பர் துருவல்களுடன் அடர் சல்ஃபூரிக் அமிலத்தைச் சேர்த்துச் சூடு செய்வதன் மூலம் SO_2 தயாரிக்கப்படுகிறது; உலர்ந்த நிலையில் தேவைப்படும்பொழுது அடர் H_2SO_4 அமிலத்தினுள் செலுத்தி, ஜாடிகளில் காற்றின் மேல்முகப் பெயர்ச்சி முறையில் சேகரித்துவைக்கப்படுகிறது.

(iii) தொழில் முறையில் இதைக் காப்பர், அயர்ன், ஸின்க் போன்ற உலோக சல்ஃபைடுகளைக் காற்றில் எரியச் செய்வதன் மூலம் தயாரிக்கலாம்.

$$2CuS+3O_2 \rightarrow 2CuO+2SO_2$$

$$4FeS_2+11O_2 \rightarrow 2Fe_2O_3+8SO_2$$

$$2ZnS+3O_2 \rightarrow 2ZnO+2SO_2$$

(iv) சோடியம் சல்ஃபைட்டு அல்லது பைசல்ஃபைட்டு உப்பை நீர்த்த சல்ஃபூரிக் அமிலத்தால் சிதைப்பதன் மூலமும் இதைப் பெறலாம்.

$$Na_2SO_3+H_2SO_4 \rightarrow Na_2SO_4+SO_2+H_2O$$

$$2NaHSO_3+H_2SO_4 \rightarrow Na_2SO_4+2SO_2+2H_2O$$

பண்புகள் : இது ஒரு நிறமற்ற, நச்சுத் தன்மையுடைய, மூச்சைத் திணறச் செய்யும் வாயு. இது நீரில் கரைந்து சல்ஃபூரஸ் அமிலத்தைத் தருகிறது; இதை எளிதில் திரவமாக்கலாம். சோடியம், மக்னீசியம் போன்ற உலோகங்கள் இவ்வாயுவில் எரிந்து அதனதன் ஆக்ஸைடுகளைத் தருகின்றன. இது ஓர் அமில ஆக்ஸைடாக இருத்தலால், காரங்களுடன் வினைபுரிந்து உப்புகளைக் கொடுக்கிறது.

$$NaOH+SO_2 \rightarrow NaHSO_3$$

$$2NaOH+SO_2 \rightarrow Na_2SO_3+H_2O$$

$$Na_2CO_3+2SO_2+H_2O \rightarrow 2NaHSO_3+CO_2$$

இது போரன் டிரைஃபுளூரைடுடன் வினைப்படும்பொழுது ஒரு ஜதை எலெக்ட்ரானை வழங்குகிறது. இக்குணம் இதன் காரத் தன்மையைக் காட்டுகிறது.

$$SO_2+BF_3 \rightarrow SO_2:BF_3 \quad O_2S \rightarrow BF_3$$

இது ஒரு சிறந்த ஒடுக்கியாகும்; பழுப்புநிற ஃபெரிக் குளோரைடை நிறமற்ற ஃபெரஸ் குளோரைடாகவும், ஹாலஜன்களை ஹைட்ரஜன் அமிலங்களாகவும், மெர்க்குரிக் குளோரைடை மெர்குரஸ் குளோரை

டாகவும், குப்பிரிக் குளோரைடைக் குப்ரஸ் குளோரைடாகவும் ஒடுக்குகிறது.

$$2FeCl_3+SO_2+2H_2O \rightarrow 2FeCl_2+H_2SO_4+2HCl$$
$$Br_2+2H_2O+SO_2 \rightarrow 2HBr+H_2SO_4$$
$$2HgCl_2+SO_2+2H_2O \rightarrow Hg_2Cl_2+H_2SO_4+2HCl$$
$$2CuCl_2+SO_2+2H_2O \rightarrow Cu_2Cl_2+H_2SO_4+2HCl$$

மேலும், அமிலம் கலந்த, ஊதா.நிற $KMnO_4$ கரைசலை நிறமற்ற, பொட்டாசியம் சல்ஃபேட்டு, மாங்கனீஸ் சல்ஃபேட்டாகவும், ஆரஞ்சு நிற $K_2Cr_2O_7$ கரைசலைப் பச்சைநிறமுடைய குரோமியம் சல்ஃபேட்டாகவும் ஒடுக்குகிறது.

$$2KMnO_4+3H_2SO_4 \rightarrow K_2SO_4+2MnSO_4+3H_2O+5[O]$$
$$5SO_2+5H_2O+5[O] \rightarrow 5H_2SO_4$$
$$2KMnO_4+5SO_2+2H_2O \rightarrow K_2SO_4+2MnSO_4+2H_2SO_4$$

$$K_2Cr_2O_7+4H_2SO_4 \rightarrow K_2SO_4+Cr_2(SO_4)_3+4H_2O+3[O]$$
$$3SO_2+3H_2O+3[O] \rightarrow 3H_2SO_4$$
$$K_2Cr_2O_7+H_2SO_4+3SO_2 \rightarrow K_2SO_4+Cr_2(SO_4)_3+H_2O$$

SO_2 அடர் ஹைட்ரோகுளோரிக் அமில மையத்தில் ஆக்ஸிஜனேற்றியாகவும் செயல்புரிகிறது. ஃபெரஸ் உப்பை ஃபெரிக் உப்பாக ஏற்றம் அடையச் செய்கிறது.

$$SO_2+4HCl+4FeCl_2 \rightarrow 2H_2O+4FeCl_3+S\downarrow$$

இது H_2Sஐ சல்ஃபராக ஏற்றம் அடையச் செய்யும்பொழுது, வாக்கன்ராடார் கரைசலைத் (Wackenroder solution) தருகிறது; இதில் பல பாலிதயோனிக் அமிலங்கள் இருக்கின்றன.

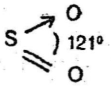
ஈரமான சல்ஃபர் டைஆக்ஸைடு நிறம் நீக்கும் தன்மையைப் பெற்றுள்ளது; இதற்குக் காரணம் பின்வரும் வினையில் உண்டாகும் பிறவிநிலை ஹைட்ரஜன்தான் எனக் கருதப்படுகிறது. பிறவிநிலை ஹைட்ரஜன்

$$SO_2+2H_2O \rightarrow H_2SO_4+2[H]$$

பயன்கள் : நிறமுள்ள பொருளுடன் இணைந்து அதை ஒடுக்கி நிறமற்ற பொருளாக மாற்றுகிறது. குளோரினின் வீரியத்தைத் தாங்காத பட்டு, கம்பளி, இறகுகள் போன்ற நிறமுள்ள பொருள்களை வெளுக்க SO_2 பயன்படுகிறது.

பெட்ரோலைச் சுத்தம் செய்வதற்கும், சல்ஃபூரிக் அமிலம் தயாரிப்பதற்கும், பூச்சிகளைக் கொல்வதற்கும், பழங்களைப் பாதுகாப்பதற்கும் பயன்படுகிறது. திரவ சல்ஃபர் டைஆக்ஸைடு குளிர்காப்புப் பெட்டிகளிலும், சல்ஃபர், அயோடின், பாஸ்பரஸ் போன்றவைகளுக்குச் சிறந்த கரைப்பானாகவும் பயன்படுகிறது.

அமைப்பு: இணைதிறன் எலெக்ட்ரான்களின் எண்ணிக்கை = 18; SO_2-ல் இருக்கும் மூன்று அணுக்களுக்கும் எண் எலெக்ட்ரான் கொள்கைப்படி தேவையான எலெக்ட்ரான்கள் = 24; எனவே, பிணைப்புகளின் எண்ணிக்கை $= \frac{1}{2}(24-18) = 3$. எனவே, SO_2-ன் அமைப்பு மூன்று பிணைப்புகளையுடையதாக இருக்கவேண்டும். மேலும், இதன் இருமுனைத் திருப்புதிறம் (dipole moment) 1·6 டிபை (debye) அலகுகளாக இருப்பதால் இதன் அமைப்பு:



சல்ஃபர் டிரைஆக்ஸைடு, SO_3 (Sulphur trioxide): இதை சல்ஃபூரிக் அமிலத்தின் நீரிலி (Sulphuric anhydride) எனக் கூறலாம். சல்ஃபர் ஆக்ஸிஜனில் எரியும்பொழுது SO_2-க்கு மேல் ஏற்றம் அடைவதில்லை.

(i) இருப்பினும், சல்ஃபர் டைஆக்ஸைடை ஆக்ஸிஜனுடன் கலந்து, உலர்ந்த நிலையில் பிளாட்டினம் தோய்ந்த கல்நார் வேகமாற்றியின் மேல் செலுத்தி 450°-க்குச் சூடுசெய்தால், ஏற்றம் அடைந்து SO_3ஐத் தருகிறது.

$$2SO_2 + O_2 \rightleftharpoons 2SO_3 + 45{,}000 \text{ கலோரிகள்}$$

(ii) அதிக அளவு பாஸ்பரஸ் பென்டாக்ஸைடுடன் அடர் சல்ஃபூரிக் அமிலத்தைச் சேர்த்துக் காய்ச்சி வடிக்கும்பொழுது SO_3 உண்டாகிறது.

$$P_2O_5 + H_2SO_4 \rightarrow 2HPO_3 + SO_3$$

(iii) ஃபெரிக் சல்ஃபேட்டைச் சூடுசெய்தும் இதைத் தயாரிக்கலாம்.

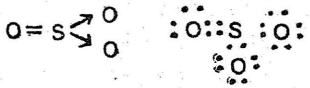
$$Fe_2(SO_4)_3 \rightarrow Fe_2O_3 + 3SO_3$$

இது நீரில் ஓசையுடன் கரைந்து சல்ஃபூரிக் அமிலத்தை உண்டாக்குகிறது; வெப்பமும் வெளிப்படுகிறது. இது ஓர் அமில ஆக்ஸைடும், வீரியமுள்ள ஆக்ஸிஜன் ஏற்றியும் ஆகும்; சல்ஃபூரிக் அமிலத்தில் கரைந்து பைரோசல்ஃபூரிக் அமிலத்தைத் தருகிறது.

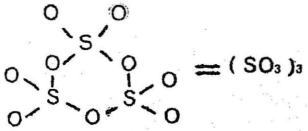
$$SO_3 + H_2SO_4 \rightarrow H_2S_2O_7$$

SO_3ஐத் திண்மமாக்கும்பொழுது முதலில் கண்ணுடி போன்ற வெண்மை நிறப் படிகங்களைத் தருகிறது; உருகுநிலை 16·85°. இதுதான் (α) ஆல்ஃபா SO_3. இது 25°-க்குக் கீழான வெப்பநிலையில் இருக்கும் போது மெதுவாகக் கல்நார் போன்ற ஊசி வடிவப் படிகங்களாக மாறுகிறது. இதை (பீட்டா) $\beta—SO_3$ என்கிறோம்; β (பீட்டா) வகையை நன்ருக உலர்த்திஞல் γ (காமா) வகை கிடைக்கிறது.

அமைப்பு: இணைதிறன் எலெக்ட்ரான்களின் எண்ணிக்கை = 24; எண் எலெக்ட்ரான் கொள்கைப்படி SO_3-க்குத் தேவையான எலெக்ட்ரான்கள் = 32. எனவே, பிணைப்புகளின் எண்ணிக்கை = $\frac{1}{2}$ (32 − 24) = 4. மேலும், இதில் $O-\hat{S}-O$ 120° ஆக இருப்பதால் இதன் அமைப்புப் பின்வருமாறு:



மூன்று படித்தான திண்மநிலையிலுள்ள (solid trimer) சல்ஃபா டிரைஆக்ஸைடு $(SO_3)_3$ ஆறு அணுக்களைக் கொண்ட கீழ்க்கண்ட வளைய அமைப்பைப் பெற்றுள்ளது.



சல்ஃபர் ஹெப்டாக்ஸைடு, S_2O_7 **(Sulphur heptoxide):** சல்ஃபர் டைஆக்ஸைடு, ஆக்ஸிஜன் கலவையை இலேசான மின் இறக்கலுக்கு உட்படுத்தி இதைப் பெறலாம். இது ஒரு பாகு போன்ற திரவமாகக் கிடைக்கிறது. இது சிதைந்து SO_3ஐயும் ஆக்ஸிஜனையும் தருகிறது.

$$2S_2O_7 \rightarrow 4SO_3 + O_2$$

இது நீரில் கரைந்து பெர் டைசல்ஃபூரிக் அமிலத்தைக் கொடுக்கிறது.

$$S_2O_7 + H_2O \rightarrow H_2S_2O_8$$

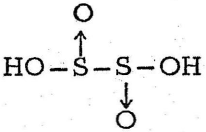
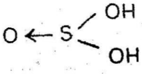
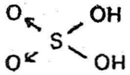
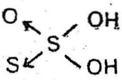
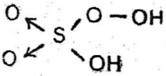
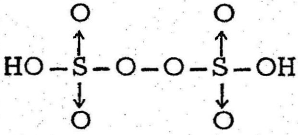
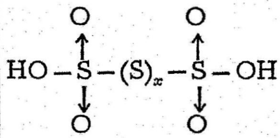
சல்ஃபர் டெட்ராக்ஸைடு, SO_4 **(Sulphur tetroxide):** சல்ஃபர் டைஆக்ஸைடையும் ஆக்ஸிஜனையும் 1 : 10 என்ற விகிதத்தில் மின் இறக்கக் குழல் வழியாகச் செலுத்திஞல் இது உண்டாகிறது. இது ஒரு

வெண்மையான திண்மம்; சிதையும்போது S_2O_7ஐயும் ஆக்ஸிஜனையும் தருகிறது.

$$4SO_4 \rightarrow 2S_2O_7 + O_2$$

இது நீரில் கரைந்தாலும் பெர் அமிலங்களைத் தருவதில்லை. இது ஒரு வீரியமுள்ள ஆக்ஸிஜன் ஏற்றியாகும்; *Mn* (II) உப்புகளை *Mn* (VII) உப்புகளாக ஏற்றம் அடையச் செய்கிறது.

ஆக்ஸி அமிலங்கள்

வாய்பாடு	பெயர்	அமைப்பு
(1) $H_2S_2O_4$	ஹைப்போ சல்ஃபூரஸ் அமிலம் (டைதயோனஸ் அமிலம்)	
(2) H_2SO_3	சல்ஃபூரஸ் அமிலம்	
(3) H_2SO_4	சல்ஃபூரிக் அமிலம்	
(4) $H_2S_2O_3$	தயோ சல்ஃபூரிக் அமிலம்	
(5) H_2SO_5	பெர்மோனோ சல்ஃபூரிக் அமிலம் (காரோ அமிலம்)	
(6) $H_2S_2O_8$	பெர் டைசல்ஃபூரிக் அமிலம் (மார்ஷல் அமிலம்)	
(7) $H_2S_xO_6$ $x=2-6$	தயோனிக் அமிலங்கள்	

ஹைப்போ சல்ஃபூரஸ் அமிலம், $H_2S_2O_4$ **(Hypo-sulphurous acid):** இந்த அமிலம் நிலையானது அன்று; இதன் சில உப்புகள் ஓரளவிற்கு நிலையாக இருக்கின்றன. ஸின்க் பொடியை அதிக அளவில் SO_2-ஐக் கொண்டுள்ள சோடியம் பைசல்ஃபைட்டுக் கரைசலுடன் வினைப்படுத்துவதன் மூலம் இவ்வமிலத்தின் சோடியம் உப்பைத் தயாரிக்கலாம்.

$$Zn+2NaHSO_3+SO_2 \rightarrow ZnSO_3+Na_2S_2O_4+H_2O$$

மேற்கண்ட வினையில் உண்டாகும் $ZnSO_3$ சுண்ணும்பு நீர் கொண்டு சிதைத்தால், கரையாத $Zn\,(OH)_2$ வீழ்படிவாகக் கிடைக்கிறது. இதை வடிகட்டி நீக்கிவிட்டு, வடிநீரை சோடியம் குளோரைடினுல் பூரிதமாக்கி (saturate), படிகமாக்குதலுக்கு உட்படுத்தினுல், படிக வடிவான $Na_2S_2O_4$ கிடைக்கிறது. இது நீரில் கரையாத இன்டிகோ நீலத்தைக் கரைப்பதனுல், சாயத் தொழில் முறையில் மிகவும் பயன் படுகிறது.

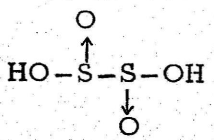
இவ்வமிலத்தின் ஸின்க் உப்பைப் பெறுவதற்கு, ஆல்கஹாலிக் கரைசலிலுள்ள சல்ஃபர் டைஆக்ஸைடை ஸின்க்கை கொண்டு ஒடுக்கப் படுகிறது.

$$Zn+2SO_2 \rightarrow ZnS_2O_4$$

சோடியம் ஹைப்போ சல்ஃபைட்டை நீர்த்த ஆக்ஸாலிக் அமிலத்துடன் வினைப்படுத்தினுல், மஞ்சள்நிற ஹைப்போ சல்ஃபூரஸ் அமிலம் உண்டாகிறது; ஆனுல், இது காற்றில் சிதைந்து சல்ஃபூரஸ் அமிலத்தையும் சல்ஃபரையும் தருகிறது.

ஹைப்போசல்பூரஸ் அமிலமும் அதன் உப்புகளும் சிறந்த ஆக்ஸிஜன் ஒடுக்கிகளாகும்; காப்பர் சல்ஃபேட்டை, CuH_2 ஆகவும், சில்வர் நைட்ரேட்டை சில்வராகவும், மெர்குரிக் உப்புகளை மெர்க்குரியாகவும் ஒடுக்குகிறது. சோடியம் ஹைப்போ சல்ஃபைட்டின் காரக் கரைசலை ஃபார்மால்டிஹைடுடன் (formaldehyde) வினைப்படுத்தினுல் 'ராங்கலைட்' (rongalite) என்ற சிறந்த ஒடுக்கி கிடைக்கிறது.

அமைப்பு: ஹைப்போ சல்ஃபூரஸ் அமிலம் இரட்டை வாய்பாட்டைப் பெற்றிருக்கிறது என்பதற்கு ஆதாரம் இதன் சோடியம் உப்பு டயாகாந்த சக்தியைப் பெற்றிருப்பதேயாகும்.



$(H_2S_2O_4)$

சல்ஃபூரஸ் அமிலம், H_2SO_3 **(Sulphurous acid):** சல்ஃபர் டைஆக்ஸைடு வாயுவை நீரினுள் செலுத்தும்பொழுது கிடைக்கும் கரைசல், சல்ஃபூரஸ் அமிலமாகும்.

$$SO_2+H_2O \rightarrow H_2SO_3$$

3°-ல் தயாரிக்கப்பட்ட இதன் பூரிதக் கரைசல், பல படிக நீருடைய படிகங்களைத் தருகிறது; ஆனால் பெரும்பாலும் கிடைப்பது $H_2SO_3 \cdot 6H_2O$ தான். இது சூரிய ஒளியில் சிதைந்து பென்டாதயோனிக் அமிலத்தைத் ($H_2S_5O_6$) தருகிறது. இதைச் சூடு செய்தால் சல்ஃபூரிக் அமிலமும், சல்ஃபரும் கிடைக்கின்றன; இவ்வினையில் $H_2S_2O_4$ இடைநிலைச் சேர்மமாகக் கிடைக்கிறது.

$$3H_2SO_3 \rightarrow H_2SO_4+H_2S_2O_4+H_2O$$

$$H_2S_2O_4 \rightarrow H_2SO_4+S$$

கரைசல்களில், இது SO_2ஐப் போலச் செயல்புரிகிறது. இது ஓர் ஒடுக்கி. ஹாலஜன்களை ஹைட்ரஜன் அமிலங்களாகவும், ஃபெரிக் உப்புகளை ஃபெரஸ் உப்புகளாகவும், அயோடேட்டு அயனியை அயோடினாகவும் குறைக்கிறது.

$$H_2SO_3+H_2O+Cl_2 \rightarrow H_2SO_4+2HCl$$

$$H_2SO_3+H_2O+I_2 \rightarrow H_2SO_4+2HI$$

$$2FeCl_3+H_2SO_3+H_2O \rightarrow 2FeCl_2+H_2SO_4+2HCl$$

$$5H_2SO_3+2KIO_3 \rightarrow 2KHSO_4+3H_2SO_4+H_2O+I_2$$

மேலும் நீர்த்த நடுநிலையில் உள்ள ஊதா நிற $KMnO_4$ கரைசலை நிறமற்றதாகச் செய்கிறது:

$$2KMnO_4+5H_2SO_3 \rightarrow 2KHSO_4+2MnSO_4+H_2SO_4+3H_2O$$

இதன் உப்புகளை சல்ஃபைட்டுகள் (sulphites) என்பர்; $NaHSO_3$, $KHSO_3$ போன்ற பைசல்ஃபைட்டுகள் இதன் அமில உப்புகளாகும். சல்ஃபர் டைஆக்ஸைடை சோடியம் ஹைட்ராக்ஸைடுக் கரைசலுடன் வினைப்படுத்தினால், இவ்வமிலத்தின் பைசல்ஃபைட்டு உப்புக் கிடைக்கிறது; $NaOH$ அதிக அளவில் எடுத்துக் கொண்டோமேயானால், சல்ஃபைட்டு கிடைக்கும்.

$$NaOH+H_2SO_3 \rightarrow NaHSO_3+H_2O$$

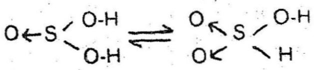
$$NaHSO_3+NaOH \rightarrow Na_2SO_3+H_2O$$

சல்ஃபைட்டுகள் புரோமின் நீரினால் ஏற்றம் அடைந்து சல்ஃபேட்டுகளாக மாறுகின்றன.

$$Na_2SO_3+Br_2+H_2O \rightarrow Na_2SO_4+2HBr$$

Na_2SO_3 ஒரு நிறம் நீக்கும் பொருளாகவும், ஒளிப்படத்துறையில் படத்தைத் துலக்குவதற்கும் (developing) பயன்படுகிறது.

அமைப்பு : இணைதிறன் எலெக்ட்ரான்களின் எண்ணிக்கை = 26 ; எண் எலெக்ட்ரான் கொள்கைக்குத் தேவைப்படும் எலெக்ட்ரான்கள் = 36. எனவே, பிணைப்புகளின் எண்ணிக்கை = $\frac{1}{2}$ (36 − 26) = 5. இவ்வமிலம், சல்ஃபூரஸ் அமைப்பு (I), சல்ஃபோனிக் அமைப்பு (II) என இரண்டு விதமான அமைப்புகளில் சமநிலையில் இருப்பதாக ஆய்வுகளிலிருந்து அறியப்படுகிறது ; எனவே, சமநிலையில் (equilibrium) இருக்கும் அவற்றின் அமைப்புகள் பின்வருமாறு :



I II

சல்ஃபூரிக் அமிலம், H_2SO_4 (Sulphuric acid) : இவ்வமிலம் முக்கியமாக இரண்டு வாணிப முறைகளில் தயாரிக்கப்படுகிறது. ஒரு முறையில் வாயுக்களும் மற்றொரு முறையில் திண்மப் பொருளும் வேகமாற்றியாகச் செயல் புரிகின்றன.

A. **லெட் அறை முறை** (Lead Chamber Process) : லெட், அமிலத்தினால் பாதிக்கப்படாமலும் மலிவாகவும் இருத்தலால், அது சல்ஃபூரிக் அமிலம் தயாரிக்கத் தேவைப்படும் லெட் அறைகளைக் கட்டப் பயன்படுத்தப்படுகிறது. இம்முறையில் சல்ஃபர் டைஆக்ஸைடைக் காற்றிலுள்ள ஆக்ஸிஜனுடனும் நீருடனும், நைட்ரஜன் ஆக்ஸைடுகள் வேகமாற்றி முன்னிலையில் சேரும்படி செய்யப்படுகிறது. இம்முறையின் அடிப்படைத் தத்துவத்தைப் பின்வரும் வினைகள் விளக்குகின்றன:

$$(NO+NO_2)+2SO_2+O_2+H_2O \rightarrow 2HSO_4 \,.\, NO$$

(நைட்ரோசில் சல்ஃபூரிக் அமிலம்)

$$2HSO_4 \,.\, NO+H_2O \rightarrow 2H_2SO_4+(NO+NO_2)$$

மேற்கண்ட வினைகளைப் பின்வருமாறு எளிய முறையில் குறிக்கலாம்.

$$NO_2+SO_2 \rightarrow SO_3+NO$$
$$SO_3+H_2O \rightarrow H_2SO_4$$
$$2NO+O_2 \rightarrow 2NO_2$$

இம் முறையில் பயன்படுத்தப்படும் பல பாகங்களும், அவற்றின் வேலைகளும் பின்வருமாறு :

(a) **உலைகள் :** சல்ஃபர் அல்லது அயர்ன் பைரட்டுகளை (FeS_2) காற்றில் எரித்து இங்கு சல்ஃபர் டைஆக்ஸைடு உண்டாக்கப் படுகிறது.

$$4FeS_2+11O_2 \rightarrow 2Fe_2O_3+8SO_2$$

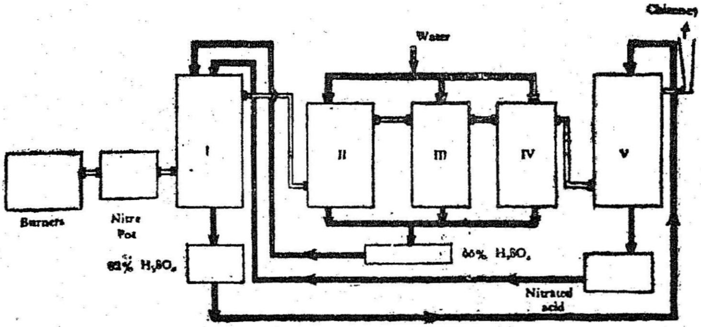
இங்குக் கிடைக்கும் SO_2 காற்றிலுள்ள ஆக்ஸிஜன், நைட்ரஜன் ஆகியவற்றுடன் கலந்து இருக்கும். இத்துடன் சேர்ந்திருக்கும் தூசுகளை நீக்குவதற்காக SO_2 வாயு தூசு நீக்கும் அறைக்குள் (dust catcher) செலுத்தப்படுகிறது.

(b) **வெடியுப்புப் பானை :** சூடான வாயுக் கலவை செல்லும் வழியில், பொட்டாஸியம் நைட்ரேட்டும், அடர் சல்ஃபூரிக் அமிலமும் கொண்ட கலன் (nitre pots) வைக்கப்பட்டுள்ளது. இங்கிருந்து நைட்ரஜன் ஆக்ஸைடுகள் உண்டாகி வாயுக் கலவையுடன் சேர்ந்து கொள்ளும். இதற்குப் பதிலாக, தற்காலத்தில் நைட்ரஜன் ஆக்ஸைடு களைப் பெற, அம்மோனியாவைப் பிளாட்டினம் வேக மாற்றி முன்னிலை யில் ஏற்றம் அடையச் செய்யப்படுகிறது.

(c) **கிளாவர் கோபுரம்** (Glover's tower) : வாயுக் கலவை நைட்ரஜன் ஆக்ஸைடுகளுடன் கலந்து பின் இக் கோபுரத்திற்கு (Glover's tower) வருகிறது. இக்கோபுரத்தின் உட்பக்கம் முழு வதும் லெட் தகடுகளால் மூடப்பட்டு இருக்கும். வாயுக்கள் கோபுரத்தின் அடிப்பாகத்தில் நுழைந்து கோபுரத்தில் நிறைக்கப்பட்டுள்ள ஃபிளின்ட் (flint) கற்களுக்கிடையே மேல்நோக்கிச் செல்லும். கோபுரத்தின் மேல் பாகத்திலுள்ள இரண்டு தொட்டிகளில், ஒன்றில் லெட் அறையில் உண்டான நீர்த்த சல்ஃபூரிக் அமிலமும் (65% H_2SO_4) மற்றொன்றில் கேலூஸாக் கோபுரத்தினின்று (Gay Lussac's tower) வெளியேற்றப் பட்ட நைட்ரஜன் ஆக்ஸைடுகள் கலந்த அடர் சல்ஃபூரிக் அமிலமும் இருக்கிறது. இவ்விரண்டு தொட்டிகளிலிருந்து அமிலங்கள் ஃபிளின்ட் கற்களுக்குமேல் சொரியும். இக்கோபுரத்தின் மூன்று முக்கிய வேலைகள் : (i) வாயுக் கலவையை 80°-க்குக் குளிரச் செய்கிறது ; (ii) வெப்பத்தைக் குறைத்து அடர்த்தியை அதிகரிப்பதன் மூலம் கேலூஸாக் கோபுரத்தி லிருந்து கொண்டுவரப்பட்ட அமிலத்திலிருந்து நைட்ரஜன் ஆக்ஸைடு களை நீக்குகிறது ; (iii) லெட் அறையில் இருந்து கொண்டுவரப்பட்ட அமிலத்தைச் சுமாராக 78%க்கு அடர்ப்பிக்கிறது.

(d) **லெட் அறைகள் :** கிளாவர் கோபுரத்திலிருந்து வெளிவரும் வாயுக்கள் இப்பொழுது வரிசையாக உள்ள லெட் அறைகளுக்குள் செல்லும். இவைகள் அறைக்குள் செல்லும் சமயத்தில் நீராவி

அறைகளுக்குள் செலுத்தப்படுகிறது. நீராவியுடன் SO_2, நைட்ரஜன் ஆக்ஸைடுகள் $(NO+NO_2)$ ஆக்ஸிஜன் ஆகியவை வினைப்பட்டு 65% அடர்த்தியுள்ள அறை அமிலத்தை (Chamber acid) உண்டாக்குகின்றன. இது அறைகளின் அடியில் தங்கும்.



படம் 21.

(e) **கேலூஸாக் கோபுரம் (Gay Lussac tower):** எஞ்சிய நைட்ரஜன் ஆக்ஸைடுகளும், காற்றும் கடைசி அறையினின்று வெளிக்கிளம்பி, இக் கோபுரத்தின் அடிப்பாகத்தில் நுழையும். கிளாவர் கோபுரத்தில் கிடைக்கும் 78% அமிலம் இக் கோபுரத்தின் மேல் பாகத்திலுள்ள தொட்டிக்குக் கொண்டுவரப்படுகிறது. இந்த அமிலம் இக் கோபுரத்தின் மேல்பாகத்திலிருந்து கற்களின் வழியாகக் கீழ்நோக்கி வரும்பொழுது, மேல்நோக்கிச் செல்லும் எஞ்சிய நைட்ரஜன் ஆக்ஸைடுகளைக் கவர்ந்துகொள்கிறது. எனவே, இங்கு நைட்ரசோ சல்ஃபூரிக் அமிலம் உண்டாகிறது. இது மீண்டும் கிளாவர் கோபுரத்திற்குக் கொண்டுபோகப்படுகிறது.

எனவே, உண்மையில் சல்ஃபூரிக் அமிலம் லெட் அறைகளில்தான் உண்டாக்கப்படுகிறது. கேலூஸாக் கோபுரம், நைட்ரஜன் ஆக்ஸைடுகளைக் கவர்ந்து வீணுகாமல் இருக்கச் செய்வதற்குத்தான் பயன்படுகிறது; நைட்ரசோ சல்ஃபூரிக் அமிலம் உண்டாவதன் மூலம் மேற்குறிப்பிட்ட செயல் நடைபெறுகிறது. கிளாவர் கோபுரம் இவ்வமிலத்திலிருந்து நைட்ரஜன் ஆக்ஸைடுகளை வெளியேற்றுகிறது; இவ்வாயுக்கள் மீண்டும் சல்ஃபர் டைஆக்ஸைடை ட்ரையாக்ஸைடாக ஏற்றம் அடையச் செய்வதில் வேக மாற்றியாகச் செயல்புரிகின்றன.

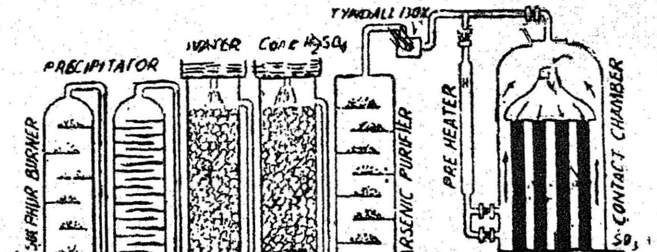
H_2SO_4-ஐ அடர்ப்பித்தல்: மேற்கண்ட முறையில் கிளாவர் கோபுரத்தில் கிடைக்கும் அமிலம் 78% தான் தூய்மையானதாகும். இதை மேலும் அடர்ப்பிக்கப் பின்வரும் முறைகள் கையாளப்படுகின்றன.

(i) படிப்படி செய்முறை (Cascade process): இம்முறையில் படிகளில் ஒன்றன்கீழ் ஒன்ருக ஃபெரோ சிலிக்கனல் செய்யப்பட்ட கலன்களிலிருந்து வழியும் அமிலம் அடுத்த கீழ்ப்படியிலுள்ள கலத்திற்கு வருமாறு வைக்கப்பட்டிருக்கும். அமிலத்தைக் கீழிருந்து சூடு செய்து கொண்டு அதன் மேற்பரப்பில் சூடான காற்றுச் செலுத்தப்படுகிறது. மேல் கலனில் அடர்ப்பிக்கப்பட்ட அமிலம் அதற்குக் கீழிருக்கும் கலனிற்கு வருகிறது. இது தொடர்ந்து அமிலம் கொள்கலத்தை அடையும் பொழுது 90% தூய்மையானதாக இருக்கும். அமிலத்தில் கரைந்திருக்கும் நைட்ரஜன் ஆக்ஸைடுகளை அடர்ப்பிக்கும்போது சிறிதளவு அம்மோனியம் சல்ஃபேட்டுச் சேர்ப்பதன் மூலம் நீக்கலாம்:

$$NO + NO_2 + (NH_4)_2SO_4 \rightarrow 2N_2\uparrow + H_2SO_4 + 3H_2O$$

இவ்வமிலத்தை வார்ப்பிரும்பு கலன்களில் சூடு செய்வதன் மூலம் மேலும் 98%க்கு அடர்ப்பிக்கலாம்.

(ii) கய்லார்டு முறை (Gaillard process): இம்முறையில், உட்பக்கம் அமிலத் தன்மையைத் தாங்கும் கற்களால் (acid resisting bricks) மூடப்பட்டுள்ள ஒரு கோபுரத்தில் மேலிருந்து கீழாக நீர்த்த அமிலம் வரும்படி தூவப்படுகிறது. இவ்வமிலம் உலையிலிருந்து கோபுரத்தின் அடிப்பாகத்தில் நுழைந்து மேல்நோக்கிவரும் சூடான காற்றைச் சந்திக்கிறது; இதனல் அடர்ப்பிக்கப்பட்ட அமிலத்தைக் கோபுரத்தின் அடிப்பாகத்திலிருந்து பெறலாம்.



படம் 22.

B. தொடுகை முறை (Contact process): இம்முறையில் சல்ஃபர் டைஆக்ஸைடை சல்ஃபர் ட்ரைஆக்ஸைடாக ஏற்றம் அடையச் செய்வதற்கு வேகமாற்றி உபயோகப்படுத்தப்படுகிறது. இங்கு நடைபெறும் வினை:

$$2SO_2 + O_2 \rightleftharpoons 2SO_3 + 45{,}000 \text{ கலோரிகள்.}$$

மேற்குறிப்பிட்ட சமன்பாட்டிலிருந்து இது மீளும் தன்மையுடையது என்றும் இது ஒரு வெப்பம் வெளிவிடும் வினை என்றும் அறிகிறோம். எனவே, லீச்சேட்டிலேயர் கொள்கைப்படி (Le Chatelier Principle) அதிக அளவு SO_3-ஐப் பெறுவதற்கு மேற்கண்ட வினையைக் குறைந்த வெப்ப நிலையிலும் அதிக அழுத்தத்திலும் நடைபெறும்படி செய்ய வேண்டும். ஆனால், குறைந்த வெப்பநிலையில் வினையை நடைபெறும் படி செய்தால், வினையின் வேகம் மிகவும் குறைந்திருக்கும். எனவே, தேவைப்படும் வெப்பநிலையில் வினையின் வேகத்தை அதிகரிப்பதற்கு வேகமாற்றியைப் பயன்படுத்த வேண்டியிருக்கிறது. 1·5—1·7 காற்று அழுத்தத்தில் (atmospheric pressure) 400—500°யே அதிக அளவு SO_3-ஐப் பெறுவதற்குச் சரியான வெப்பநிலையாக இருக்கிறது. எனவே, இவ் வெப்பநிலையில் (450°) வினையின் வேகத்தை அதிகரிப்பதற்குப் பல வேகமாற்றிகள் பயன்படுத்தப்படுகின்றன. அவைகளுள் சில :

(1) **பிளாட்டினம் தோய்ந்த கல்நார்** (Platinised Asbestos) : இந்த வேகமாற்றி 450°-ல் நன்றாகச் செயல்புரிகிறது. SO_2 வுடன் ஆர்சினிக் கலந்திருக்குமேயானால் அது இவ் வேகமாற்றிக்கு ஒரு கொடிய நஞ்சு போன்றதாகும். இது பாட்ஸி முறையில் (Badische process) பயன்படுகிறது.

(2) **பிளாட்டினம் தோய்ந்த** $MgSO_4$: எப்சம் உப்பைப் பிளாட்டினம் குளோரைடுக் கரைசலில் நனைத்து, சல்ஃபர் டைஆக்ஸைடில் சூடு செய்து இது தயாரிக்கப்படுகிறது. மேற்குறிப்பிட்ட வேக மாற்றியை விட இது மிகவும் மலிவானது ; ஏனெனில், இதைத் தயாரிப்பதற்குச் சிறிதளவு பிளாட்டினமே தேவைப்படுகிறது. மேலும் இங்குப் பயன்படுத்தப்படும் பிளாட்டினம் நஞ்சினால் பாதிக்கப்பட்டுவிட்டால், வேகமாற்றியை நீருடன் வினைப்படுத்தி இதை மீண்டும் பெறலாம். இந்த வேகமாற்றி கிரில்லோ ஸ்கராடர் (Grillo Schroder) முறையில் பயன்படுகிறது.

(3) **எரிந்த பைரட்டுகள்** (Burnt Pyrites) : இது காப்பர், அயர்ன் ஆக்ஸைடுகளின் கலவையாகும். இதைப் பயன்படுத்தும் போது தேவைப்படும் வெப்பநிலை 700—800°. இவ் வெப்பநிலையில் 60% SO_3 தான் கிடைக்கிறது. ஆனால், இந்த வேகமாற்றி எளிதில் நஞ்சுகளினால் பாதிக்கப்படுவதில்லை. இதன் விலையும் மலிவு. இது மான்ஹம் முறையில் (Mannheium Process) பயன்படுத்தப்படுகிறது.

(4) **வெனேடியம் பென்டாக்ஸைடு** (Vanadium pentoxide) : இந்த வேகமாற்றியும் 400—450°-ல் நன்றாகச் செயல்புரிகிறது. இதற்கு ஆர்சனிக் மாசு நஞ்சாக இல்லாமல் தூண்டியாக (promoter) இருக்

கிறது. எனவே, இதைப் பயன்படுத்தும்போது வாயுக்களைத் தூய்மைப் படுத்த வேண்டிய அவசியம் இல்லை. ஆகையினால், தற்காலத்தில் H_2SO_4-ஐத் தயாரிப்பதற்குப் பெரும்பாலும் இந்த வேகமாற்றியே பயன் படுத்தப்படுகிறது.

மேற்கண்ட வேகமாற்றிகளில் ஏதாவது ஒன்றைப் பயன்படுத்தி SO_3 தயாரிக்கப்படுகிறது. இதை அடர் சல்ஃபூரிக் அமிலத்தில் கரையச் செய்து புகையும் சல்ஃபூரிக் அமிலம் பெறப்படுகிறது. இத்துடன் நீரைச் சேர்த்து வேண்டிய அளவு அடர்த்தியுள்ள சல்ஃபூரிக் அமிலத்தைப் பெறலாம் :

$$SO_3+H_2SO_4 \rightarrow H_2S_2O_7$$
$$H_2S_2O_7+H_2O \rightarrow 2H_2SO_4$$

இப்பொழுது இம்முறையில் உபயோகிக்கப்படும் பாகங்களையும் அவற்றின் வேலைகளையும்பற்றிப் பார்ப்போம்.

உலைகள் : இங்கு சல்ஃபர் அல்லது பைரட்டுகளை எரித்து SO_2 உண்டாக்கப்படுகிறது. இது As_2O_3, சல்ஃபர் தூள், அமிலப் புகை ஆகியவற்றுடன் கலந்திருக்கும். இம் மாசுகள் பிளாட்டினம் வேக மாற்றிக்கு நஞ்சு போன்றதாகும். இவைகள் நீக்கப்படவேண்டும்.

தூசி நீக்கி : இங்கு சல்ஃபர் தூள், மற்றும் தூசுகள் படிந்துவிடு கின்றன. இதற்காகச் சில சமயங்களில் மின் வீழ்படிவாக்கியைப் (electrical precipitator) பயன்படுத்துகிறார்கள்.

குளிர்ச் சாதனம் : வாயுக்கலவை இப்பொழுது சுருள் வடிவான லெட் குழாய்களின் வழியாகச் சென்று $100°$-க்குக் குளிரும்.

அமிலப் புகைநீக்கி : இங்கு வாயுக் கலவை அறைக்குள் மேல் நோக்கிச் செல்லுங்கால் கீழ் நோக்கி வரும் நீர்த் தாரைகளைச் சந்திக் கிறது. இதனால் அமிலப் புகை நீக்கப்படுகிறது.

உலர்த்தும் கோபுரம் : பின் மேலிருந்து கற்களின் வழியாகக் கீழ் நோக்கி வரும் சல்ஃபூரிக் அமிலத்தை இவ்வாயுக் கலவை சந்திக்கிறது ; எனவே, இங்கு உலர்த்தப்படுகிறது.

ஆர்சினிக் நீக்கி : இப்பொழுது வாயுக் கலவை ஆர்சினிக் நீக்கி கோபுரத்திற்குள் செல்கிறது. இங்கு As_2O_3 ஃபெரிக் ஆக்ஸைடினால் நீக்கப்படுகிறது.

டின்டால் பெட்டி (Tyndall box) : மேற்கண்ட முறைகளில் தூய்மையாக்கப்பட்ட வாயுக் கலவையில் மேலும் ஏதாவது தூசிகள்

இருக்கின்றனவா என்று சோதித்துப் பார்க்க அது டின்டால் பெட்டிக்குள் செலுத்தப்படுகிறது. இங்கு வாயுக்கலவை தூய நிலையில் இருக்கிறது என்றறிந்த பிறகே, அது தொடுகை மாற்றுலைக்கு அனுப்பப்படு கிறது.

பாட்ஸ்ஷி மாற்றுலை (Badische Converter): தூய்மையாக்கப் பட்ட வாயுக் கலவையை ($SO_2 + O_2$) முன் சூடுபடுத்தியில் (Preheater) முதலில் 400°-க்குச் சூடு செய்யப்படுகிறது; பின் தொடுகை அறைக்குள் செலுத்தப்படுகிறது. இங்கு சல்ஃபர் டைஆக்ஸைடும் ஆக்ஸிஜனும் குழாய்களுக்குள்ளே உள்ள பிளாட்டினத்தைத் தொட்டுச் செல்லும் போது ஏற்றம் உண்டாகிறது. இவ் வினை நிகழும்பொழுது மிகுந்த வெப்பம் வெளிப்படும். எனவே, வெப்பநிலையை 450°-க்கு மேல் செல்லாதபடி இருக்க, அறையினுள் குளிர்ந்த வாயுக் கலவை அனுப்பப்படும்.

மாற்றுலையிலிருந்து வெளிவரும் SO_3-ஐ நீரில் கரைத்து H_4SO_4 அமிலம் தயாரிக்க முடியாது; ஏனெனில், அது நீரில் கரையும்போது மிகுந்த வெப்பத்தையும் வெண்மையான புகையையும் உண்டாக்கு கிறது; எனவே, SO_3-ஐ 98% சல்ஃபூரிக் அமிலத்தில் கரைத்து ஓலியம் (Oleum) என்று சொல்லப்படும், புகையும் சல்ஃபூரிக் அமிலம் முதலில் பெறப்படுகிறது. பின்னர் இத்துடன் நீரைச் சேர்த்துத் தேவையான அளவு அடர்த்தியுள்ள சல்ஃபூரிக் அமிலத்தைத் தயாரிக்கலாம்.

லெட் அறை முறையில் கிடைக்கும் H_2SO_4-க்கும் தொடுகை அறை முறையில் பெறப்படும் H_2SO_4-க்கும் இடையே காணப்படும் சில வேற்றுமைகள்: (i) லெட் அறை முறையில் பெறப்படும் அமிலம் தொடுகை அறை முறையில் கிடைக்கும் அமிலத்தைப் போலத் தூய்மையானதாகவும் அடர்த்தியானதாகவும் இருப்பதில்லை. மேலும் பின்னர் கூறிய முறையில் எந்த அளவிற்கு அடர்த்தியான அமிலம் தேவைப்படுகிறதோ அதைப் பெறமுடியும். (ii) விலை மிகுதி யான பிளாட்டினம் வேகமாற்றியைத் தொடுகை முறையில் பயன் படுத்துவதால் லெட் அறை முறையே மலிவானதாக இருக்கிறது. ஆனால், V_2O_5-ஐ வேகமாற்றியாகப் பயன்படுத்தினால் தொடுகை முறையே மலிவானதாக இருக்கும். (iii) அதிக ஒப்பு அடர்த்தியும் தூய தன்மையும் தேவைப்படாதபோது, லெட் அறை முறையில் கிடைக்கும் அமிலம் பயன்படுத்தப்படுகிறது. (உ - ம்.) உரங்களைத் தயாரிக்க இது உபயோகிக்கப்படுகிறது. வெடிமருந்துகள், சாயங்கள் போன்றவைகளைத் தயாரிக்கத் தூயநிலையும் அதிக அடர்த்தியும் உடைய அமிலம் தேவைப்படுவதால், தொடுகை முறையில் பெறப்படும் அமிலம் பயன்படுத்தப்படுகிறது.

பண்புகள் : தூய சல்ஃபூரிக் அமிலம் ஒரு நிறமற்ற பாகு போன்ற திரவம். 95% தூய அமிலத்தின் கொதிநிலை—295° ; 15°-ல் தூய அமிலத்தின் ஒப்பு அடர்த்தி–1·887. இது நீருடன் சேரும்போது மிகுந்த வெப்பத்தை உண்டாக்குகிறது. நீர்த்த அமிலம் தயாரிக்கும் பொழுது அமிலத்தைத்தான் சிறிது சிறிதாக நீருடன் சேர்க்க வேண்டும். இவ்வமிலம் தோல், காகிதம், துணி ஆகியவைகளின்மீது பட்டால் அவை வெந்து கருகிவிடும் ; காரங்களுடன் வினைப்படும் பொழுது பைசல்ஃபேட்டுகளையும், சல்ஃபேட்டுகளையும் தருகிறது. சிங்க், மக்னீசியம், அலுமினியம் போன்ற உலோகங்களுடன் நீர்த்த அமிலம் வினைப்பட்டு ஹைட்ரஜனை விலக்குகிறது. காப்பர், மெர்குரி போன்ற உலோகங்கள் அடர் அமிலத்துடன் வினைப்படும்பொழுது, சல்ஃபர் டைஆக்ஸைடு உண்டாகிறது.

$$Cu + 2H_2SO_4 \rightarrow CuSO_4 + SO_2 + 2H_2O$$
$$Hg + 2H_2SO_4 \rightarrow HgSO_4 + SO_2 + 2H_2O$$

கோல்டு, பிளாட்டினம் ஆகிய உலோகங்கள் இவ்வமிலத்தில் வினைபுரியா. இவ்வமிலம் ஓர் ஆக்ஸிஜனேற்றியாகும். இது கார்பனைக் கார்பன் டைஆக்ஸைடாகவும், சல்ஃபரை சல்ஃபர் டைஆக்ஸைடாகவும் ஏற்றம் அடையச் செய்கிறது.

$$C + 2H_2SO_4 \rightarrow CO_2 + 2SO_2 + 2H_2O$$
$$S + 2H_2SO_4 \rightarrow 3SO_2 + 2H_2O$$

மேலும் ஹைட்ரோ அயோடிக் அமிலம் அயோடினாகவும், ஹைட்ரோ புரோமிக் அமிலம் புரோமினாகவும் ஏற்றம் அடைகின்றன.

$$2HI + H_2SO_4 \rightarrow I_2 + SO_2 + 2H_2O$$
$$2HBr + H_2SO_4 \rightarrow Br_2 + SO_2 + 2H_2O$$

இவ்வமிலத்திற்கு நீர்மீது அதிக நாட்டம் இருப்பதால், கரிம சேர்மங்களிலிருந்து நீர் மூலக்கூறுகளை நீக்க இதைப் பயன்படுத்து கிறார்கள். (உ - ம்.) சர்க்கரை, ஆல்கஹால் ஆகியவற்றிலிருந்து நீர் மூலக்கூறுகளை நீக்கி முறையே கார்பன், எத்திலின் ஆகியவற்றைத் தருகிறது. மேலும் வாயுக்களிலுள்ள ஈரத்தை நீக்கவும், உலர்த்தும் கலனிலும் (desiccator) இவ்வமிலம் பயன்படுகிறது.

பாஸ்பரஸ் பென்டா குளோரைடுடன் வினைப்பட்டு, குளோரோ சல்ஃபானிக் அமிலம் ($HO \cdot SO_2 \cdot Cl$) சல்ஃபூரைல் குளோரைடு (SO_2Cl_2) ஆகியவற்றைத் தருகிறது ; கரிம வேதியியலில் அரோமேட்டிக் சேர்மங்களில் சல்ஃபானிக் அமில ($-SO_2 \cdot OH$) உறுப்பை ஏற்றும் தன்மையை இவ்வமிலம் பெற்றுள்ளது.

சல்ஃபேட்டுகள் : சல்ஃபூரிக் அமிலம் உலோகங்கள் அல்லது உலோக ஆக்ஸைடுகளுடன் வினைப்பட்டு சல்ஃபேட்டுகளைத் தருகிறது. பேரியம், லெட், ஸ்ட்ரான்ஸியம் சல்ஃபேட்டுகள் நீரில் கரையா. சல்ஃபேட்டுகள், இரட்டை உப்புகளையும் ஆலங்களையும் (alums) தருகின்றன.

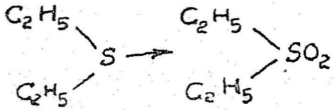
பயன்கள் : ஒரு தேசத்தின் பொருள் வளத்தை அத் தேசத்தில் உற்பத்தியாகும் சல்ஃபூரிக் அமிலத்தின் அளவிலிருந்து அறிந்து கொள்ளமுடியும். பெரும்பாலான தொழிற்சாலைகளில் இவ்வமிலம் பயன்படுகிறது. அம்மோனியம் சல்ஃபேட்டு போன்ற பாஸ்பேட்டு உரங்களைத் தயாரிக்க இது பெருமளவில் பயன்படுகிறது. நைட்ரோ செலுலோஸ், T. N. T. போன்ற வெடிகள் தயாரிக்கவும், சாயம் ஏற்றுதலிலும், பிளாஸ்டிக் தொழிற்சாலைகளிலும், காலிகோ பிரின்டிங் முதலிய தொழிற்சாலைகளிலும் இவ்வமிலம் பயன்படுகிறது. HCl, HNO_3 போன்ற அமிலங்களும், சலவைச் சோடா, காப்பர் சல்ஃபேட்டு, குளோரின் வாயு ஆகியவைகளும் இவ்வமிலத்தைப் பயன்படுத்தித் தயாரிக்கப்படுகின்றன. மேலும் பெட்ரோலியத்தைத் தூய்மைப்படுத்தும் முறையிலும், உலோகவியலிலும், கரிமச் சேர்மங்களில்—SO_3H உறுப்பைப் புகுத்தவும், வாயுக்களை உலர்த்துவதற்கும் இவ்வமிலம் பயன்படுகிறது.

அமைப்பு : சல்ஃபூரிக் அமிலம் பாஸ்பரஸ் பென்டா குளோரைடுடன் வினைப்பட்டு சல்ஃபூரைல் குளோரைடைத் (SO_2Cl_2) தருகிறது; இதை நீராற் பகுக்கும்பொழுது மீண்டும் H_2SO_4 அமிலம் உண்டாகிறது. எனவே, H_2SO_4 அமிலத்தில் இரண்டு OH உறுப்புகள் இருக்கின்றன என அறியப்படுகிறது. SO_2 குளோரினுடன் நேரடியாகச் சேர்ந்து சல்ஃபூரைல் குளோரைடைத் தருவதால் அதன் அமைப்பு நன்கு விளங்குகிறது.

$$H_2SO_4 + 2PCl_5 \rightarrow Cl\ .\ SO_2\ .\ Cl + 2POCl_3 + 2HCl$$

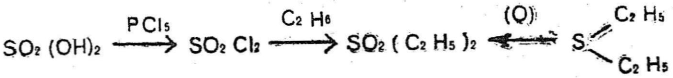
$$SO_2\ .\ Cl_2 + 2HOH \rightarrow SO_2(OH)_2 + 2HCl$$

சல்ஃபூரைல் குளோரைடு ஈத்தேனுடன் வினைப்படும்பொழுது டைஈத்தைல் சல்ஃபோனைத் தருகிறது. இதே சேர்மத்தை டைஈத்தைல் சல்ஃபைடை ஏற்றம் அடையச் செய்வதன் மூலமும் பெறலாம்.

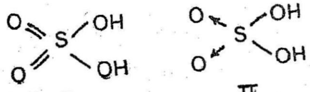


டைஈத்தைல் சல்ஃபைடு டைஈத்தைல் சல்ஃபோன்

SO_2Cl_2ல் இருந்து டைஈத்தைல், சல்ஃபோனேத் தயாரிக்கும் பொழுது, இரண்டு குளோரின்கள் இரண்டு ஈத்தைல் உறுப்புகளினுல் இடப்பெயர்ச்சி அடைந்திருக்கவேண்டும். சல்ஃபூரைல் குளோரைடு சல்ஃபூரின் அமிலத்தில் இருந்து கிடைக்கும் சேர்மமாக இருத்தலினுல், அமிலத்தின் இரண்டு OH உறுப்புகளே இடப்பெயர்ச்சி அடையச் செய்து SO_2Cl_2 கிடைத்திருக்கவேண்டும். மேற்படி வினைகளைப் பின் வருமாறு குறிப்பிடலாம்.



டைஈத்தைல் சல்ஃபைடில் இரண்டு ஈத்தைல் உறுப்புகளும் நேரடியாக சல்ஃபருடன் இணைந்திருக்கிறது. டைஈத்தைல் சல்ஃபைடில் இருந்து பெறக்கூடிய $SO_2(C_2H_5)_2$-ஐ சல்ஃபூரிக் அமிலத்திலிருந்தும் பெறமுடிவதால், H_2SO_4-ல் இரண்டு OH உறுப்புகளும் நேரடியாக சல்ஃபருடன் இணைந்திருக்கவேண்டும். இந்த அடிப்படையில் இவ்வமிலத்தின் அமைப்புகள் பின்வருமாறு:

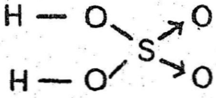


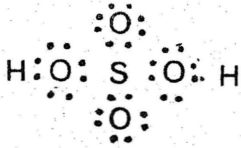
I II

எண்.எலெக்ட்ரான் கொள்கைப்படி அமைப்பு (II)ஐ சல்ஃபூரிக் அமிலம் பெற்றிருக்கவேண்டும்; ஏனெனில், I அமைப்பின்படி சல்ஃபர் இணைதிறன் ஆர்பிட்டாலில் 12 எலெக்ட்ரான்கள் இருக்கின்றன. இது எண் எலெக்ட்ரான் கொள்கைக்கு முரணுனதாகும்.

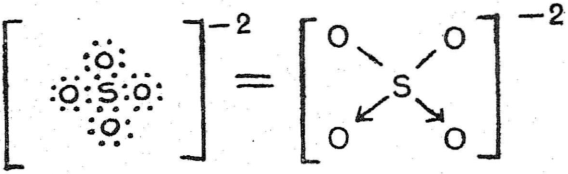
மேலும் பாராக்காரின் (parachor) மதிப்புகளிலிருந்து சல்ஃபருக்கு இவ்வமிலத்தில் இணைதிறன் நான்காகத்தான் இருக்கவேண்டும் என அறியப்படுகிறது (அமைப்பு II).

இணைதிறன் எலெக்ட்ரான்களின் எண்ணிக்கை $=32$; எண் எலெக்ட்ரான் கொள்கைக்குத் தேவைப்படும் எலெக்ட்ரான்கள் $=44$; எனவே, பிணைப்புகளின் எண்ணிக்கை $=\frac{1}{2}(44-32)=6$. இது அமைப்பு (II)யே வலியுறுத்துகிறது.





இவ்வமிலத்தின் அயனியின் அமைப்பில், நான்கு ஆக்ஸிஜன்களும் சரியான நான்முகியின் நான்கு மூலைகளிலும், சல்ஃபர் அதன் மையத்திலும் இருக்கின்றன.



இந்தியாவிலுள்ள சல்ஃபூரிக் அமிலத் தொழிற்சாலைகள் : நம் தேசத்திற்குத் தேவைப்படும் சல்ஃபர் இத்தாலி, ஜப்பான், அமெரிக்கா ஆகிய இடங்களிலிருந்து வருகிறது; நம் தேசத்தில் தனிமநிலையில் சல்ஃபர் அதிக அளவில் காணப்படாததே இதற்குக் காரணம். சல்ஃபர் அதிக அளவில் இங்குக் கிடைக்காததால், உலோக சல்ஃபைடுகளை ஒடுக்கி சல்ஃபரைப் பெறவேண்டியிருக்கிறது. கல்கத்தாவில் இருக்கும் பெங்கால் கெமிக்கல் தொழிற்சாலையில் நாள் ஒன்றிற்கு சுமார் 10 டன்கள் சல்ஃபூரிக் அமிலம் தயாரிக்கப்படுகிறது; இங்கு இத்தாலியிலிருந்து (சிசிலி) வரும் சல்ஃபர் உபயோகப்படுத்தப்படுகிறது. பீஹார், பஞ்சாப், கேரளா ஆகிய இடங்களில் பைரட்டுக் கனிமங்கள் இருக்கின்றன. மைசூர் ராஜ்யத்தில் அயர்ன் பைரட்டுகள் அதிக அளவில் காணப்படுகின்றன. ஜோத்பூர், திருச்சி ஆகிய இடங்களில் ஜிப்ஸம் உப்பு கிடைக்கிறது; சல்ஃபர் கிடைக்காததால் ஜிப்ஸம் (gypsum) தாதுவைப் பயன்படுத்தி சல்ஃபூரிக் அமிலத்தைத் தயாரிக்கத் தேவைப்படும் SO_2 தயாரிக்கப்படுகிறது.

$$CaSO_4 + 2C \rightarrow CaS + 2CO_2$$

$$CaSO_4 + CaS + O_2 \rightarrow 2CaO + 2SO_2$$

பீஹார், பம்பாய், டெல்லி, திருவாங்கூர் ஆகிய இடங்களில் தொடுகை முறையில் H_2SO_4-ஐத் தயாரிக்கும் தொழிற்சாலைகள் இருக்கின்றன. மேலும் தமிழ்நாட்டில் அரவங்காட்டில் இருக்கும் கார்டைட் தொழிற்சாலை (cordite factory) கேரளாவிலுள்ள ஆல்வாய் என்ற இடத்தில் இருக்கும் $FACT$ தொழிற்சாலை ஆகியவற்றில் சல்ஃபூரிக் அமிலம் தயாரிக்கப்படுகிறது. பீஹாரில் உள்ள சிந்திரி உரத் தொழிற்சாலையில் நாள் ஒன்றுக்கு ஆயிரம் டன்கள் அம்மோனியம் சல்ஃபேட்டு உற்பத்தி பின்வரும் முறையைப் பயன்படுத்திச் செய்கிறார்கள் :

$$CaSO_4 \cdot 2H_2O + 2NH_3 + CO_2 \rightarrow (NH_4)_2SO_4 + CaCO_3 \downarrow + H_2O$$

இங்கு உபயோகப்படுத்தப்படும் ஜிப்ஸம் ராஜஸ்தானத்திலிருந்து சிந்திரிக்கு வருகிறது.

குளோரோ சல்ஃபானிக் அமிலம் (Chlorosulphonic acid) ($HO . SO_2 . Cl$) : சல்ஃபர் ட்ரைஆக்ஸைடு நேரடியாக ஹைட்ரஜன் குளோரைடுடன் சேரும்பொழுது இவ்வமிலம் உண்டாகிறது.

$$SO_3 + HCl \rightarrow HO - SO_2 - Cl$$

பெருமளவில் இவ்வமிலம் தேவைப்படும்போது, உலர்ந்த ஹைட்ரஜன் குளோரைடைப் புகையும் (fuming) சல்ஃபூரிக் அமிலத்தினுள் செலுத்திக் காய்ச்சி வடிக்கப்படுகிறது. பாஸ்பரஸ் ஆக்ஸி குளோரைடை வீரிய சல்ஃபூரிக் அமிலத்துடன் வினைப்படுத்தியும் இவ்வமிலத்தைத் தயாரிக்கலாம்.

$$2H_2SO_4 + POCl_3 \rightarrow 2Cl . SO_2 . OH + HPO_3 + HCl$$

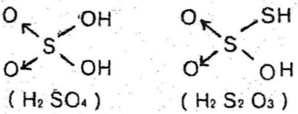
இது ஒரு நிறமற்ற புகையும் திரவம் ; ஒப்பு அடர்த்தி 1·75 ; இதன் கொதிநிலை $-151°$; வெடிசப்தத்துடன் நீரால் இது சிதைக்கப்படுகிறது.

$$HO . SO_2 . Cl + H_2O \rightarrow SO_2(OH)_2 + HCl$$

இது வீரியமாக சில்வர் நைட்ரேட்டுடன் வினைப்பட்டு நைட்ரோசோ சல்ஃபூரிக் (nitroso sulphuric) அமிலத்தைத் தருகிறது.

$$2ClSO_2 . OH + 2AgNO_3 \rightarrow 2AgCl + 2SO_2\begin{matrix}/OH \\ \backslash ONO\end{matrix} + O_2$$

தயோ சல்ஃபூரிக் அமிலம் (Thiosulphuric acid) $H_2S_2O_3$: இவ்வமிலம் நிலையற்றதாக இருப்பதால், சிதைந்து சல்ஃபரை வீழ்படிவாக்குகிறது ; ஆகையினுல், தயோ சல்ஃபேட்டுகள் என்றழைக்கப்படும் இவ்வமிலத்தின் உப்புகளைத்தான் தயாரிக்க முடிகிறது. சோடியம் தயோ சல்ஃபேட்டு, $Na_2S_2O_3 . 5H_2O$ இதன் முக்கிய உப்பாகும். இதைப்பற்றி விரிவாகச் சோடியம் பகுதியில் விளக்கப்பட்டுள்ளது. இவ்வமிலத்தின் அமைப்பு சல்ஃபூரிக் அமிலத்தின் அமைப்பை ஒத்துக் காணப்படுகிறது. சல்ஃபூரிக் அமிலத்தில் ஒரு $-OH$ உறுப்பிற்குப் பதிலாக ஒரு $-SH$ உறுப்பு இருப்பதாகக்கொண்டு இதன் அமைப்பைப் பின்வருமாறு குறிக்கலாம் :

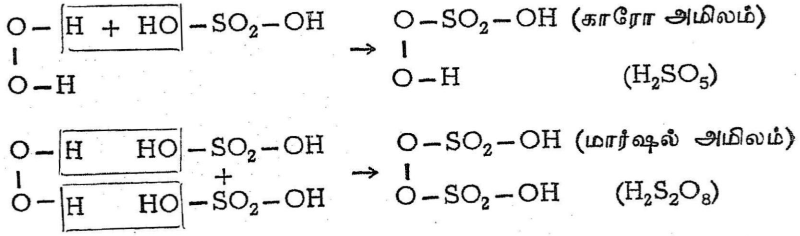


(H_2SO_4) ($H_2S_2O_3$)

$S_2O_3^{-2}$ அயனி SO_4^{-2} அயனியை அமைப்பில் ஒத்திருக்கிறது.

பெர்ஆக்ஸி அமிலங்கள் : சல்ஃபர் பெர்ஆக்ஸி மோனோ சல்ஃபூரிக் அமிலம், (H_2SO_5) ; பெர்ஆக்ஸி டைசல்ஃபூரிக் அமிலம், $H_2S_2O_8$

என்ற இரண்டு வகையான பெர்ஆக்ஸி அமிலங்களைத் தருகிறது. ஹைட்ரஜன் பெராக்ஸைடின் ஒரு மூலக்கூறு ஒன்று அல்லது இரண்டு மூலக்கூறுகள் ஆக்ஸி அமிலத்துடன் வினைபுரியும்பொழுது இவ்வமிலங்கள் உண்டாகின்றன.

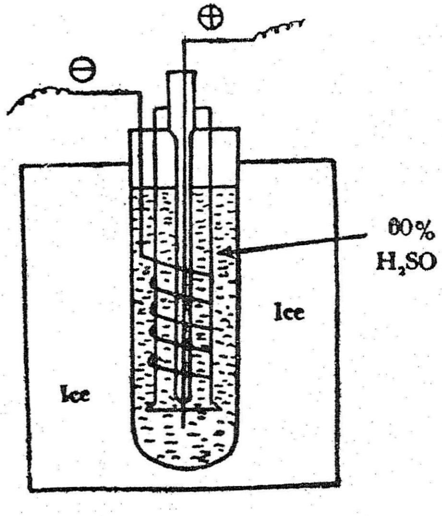


பெர்ஆக்ஸி டைசல்ஃபூரிக் அமிலம் (Marshalls Acid) $H_2S_2O_8$: 50–60% சல்ஃபூரிக் அமிலத்தைக் குறைந்த வெப்ப நிலையில் மின்னாற் பகுத்தலுக்கு உட்படுத்தினால் இவ்வமிலம் உண்டாகிறது. நேர்மின் முனையில் விலக்கப்படும் HSO_4^- அயனிகள் ஒன்று சேர்வதனால் $H_2S_2O_8$ உண்டாகிறது.

$$2H_2SO_4 \rightarrow 2H^+ + 2HSO_4^-$$

$$2HSO_4^- \rightarrow H_2S_2O_8 + 2e^-$$

$$2H^+ + 2e^- \rightarrow H_2$$



படம் 23.

50–60% அடர்த்தியுள்ள சல்ஃபூரிக் அமிலத்தைப் படத்தில் காட்டிய படி ஒரு சோதனைக் குழாயில் எடுத்துக்கொள்ளப்படுகிறது. காப்பர் சுருள் கம்பி எதிர்மின் முனையாகவும், பிளாட்டினம் கம்பி நேர்மின் முனையாகவும் செயல் புரிகின்றன. சோதனைக் குழாயை உறை கலவையினுள் (freezing mixture) வைப்பதன் மூலம் குறைந்த வெப்பநிலையில் மின்னாற் பகுத்தல் நிகழும்படி செய்யப்படுகிறது. சிறிதளவு ஹைட்ரோ குளோரிக் அமிலத்தைச் சேர்ப்பது வினையைத் தூண்டுகிறது. மின்பகு பொருளாகப் பொட்டாசியம் சல்ஃபேட்டின் பூரிதக் கரைசலை உபயோகப்படுத்தினால், பொட்டாசியம் பெர் டைசல்ஃபேட்டுப் ($K_2S_2O_8$) படிக வடிவங்களில் நேர்மின் முனையில் பெறப்படுகிறது.

நீரற்ற பெர்ஆக்ஸி டைசல்ஃபூரிக் அமிலம் தேவைப்படும்பொழுது நீரற்ற ஹைட்ரஜன் பெராக்ஸைடு குளோரோ சல்ஃபானிக் அமிலத்துடன் வினைப்படுத்தப்படுகிறது.

$$2ClSO_2OH + H_2O_2 \rightarrow H_2S_2O_8 + 2HCl$$

சல்ஃபர் டைஆக்ஸைடு ஆக்ஸிஜன் வாயுக் கலவையை ஓர் ஓஸனைசரில் (ozoniser) மின் இறக்கத்திற்கு உட்படுத்திக் கிடைத்த பொருளை சல்ஃபூரிக் அமிலத்தில் கரைத்து $H_2S_2O_8$-ஐ பெர்தேலாட் (Berthelot) என்பவர் தயாரித்தார்.

$$H_2SO_4 + SO_2 + O_2 \rightarrow H_2S_2O_8$$

பண்புகள் : இவ்வமிலம் நிறமற்ற, நீரை உறிஞ்சக்கூடிய படிகங்களைத் தருகிறது; சாதாரண வெப்பநிலையில் ஓரளவிற்கு நிலையானது. உருகுநிலை 65°; நேரம் கழியக்கழியப் பின்வருமாறு விலக்குகிறது :

$$2H_2S_2O_8 \rightarrow 2H_2SO_4 + 2SO_3 + O_2$$

இவ்வமிலம் ஒளியால் சிதைக்கப்படுகிறது; நீரால் சிதைக்கப்படும் பொழுது பெர்ஆக்ஸி மோனோ சல்ஃபூரிக் அமிலத்தைத் தருகிறது.

$$H_2S_2O_8 + H_2O \rightarrow H_2SO_5 + H_2SO_4$$

இவ்வமிலத்தின் உப்புகளைப் பெர் சல்ஃபேட்டுகள் என்பர். இவைகள் நீரில் கரையும். இவைகள் தீவிரமான ஆக்ஸிஜனேற்றிகளாகும். ஃபெரஸ் உப்புகளை ஃபெரிக் உப்புகளாகவும், குரோமிக் உப்புகளைக் குரோமேட்டுகளாகவும், மாங்கனீசு, சில்வர் உப்புகளை அதனதன் டையாக்ஸைடுகளாகவும் ஏற்றம் அடையச் செய்கிறது.

$$2FeSO_4 + K_2S_2O_8 \rightarrow Fe_2(SO_4)_3 + K_2SO_4$$

$$Mn(OH)_2 + K_2S_2O_8 \rightarrow 2KHSO_4 + MnO_2$$

$$2AgNO_3 + K_2S_2O_8 + 2H_2O \rightarrow 2KHSO_4 + 2HNO_3 + Ag_2O_2$$

மேலும் குளோரின், புரோமின், அயோடின் ஆகியவைகளை அதனதன் ஹாலைடுகளிலிருந்து விலக்குகிறது; அயோடினை விலக்கும் வினை மெதுவாக நடைபெறுகிறது.

$$2KCl + K_2S_2O_8 \rightarrow 2K_2SO_4 + Cl_2$$

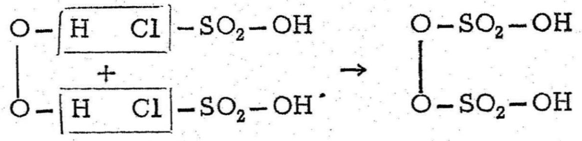
$$2KI + K_2S_2O_8 \rightarrow 2K_2SO_4 + I_2$$

பெர்சல்ஃபேட்டுகள் மேற்படி வினைகளில் H_2O_2-ஐ ஒத்திருந்தாலும், இவைகள் பொட்டாசியம் பெர்மாங்கனேட்டுக் கரைசலை நிறமற்றதாகச் செய்வதில்லை; இவைகளின் கரைசலில் சிங்க், காப்பர் போன்ற உலோகங்கள் கரைகின்றன.

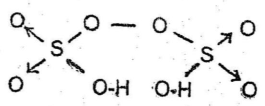
$$K_2S_2O_8 + Zn \rightarrow ZnSO_4 + K_2SO_4$$

அம்மோனியம் பெர் டைசல்ஃபேட்டு, $(NH_4)_2S_2O_8$ இவ்வமிலத்தின் முக்கிய உப்பாகும். அம்மோனியம் சல்ஃபேட்டின் பூரிதக் கரைசலைக் குளிர்ந்த நிலையில் மின்னால் ஆக்சிஜனேற்றம் அடையச்செய்து இதைப் பெறலாம். இதைக்கொண்டு பெர்ஆக்ஸி டைசல்ஃபூரிக் அமிலத்தில் பிற உப்புகளைத் தயாரிக்கலாம். (உ-ம்.) இவ்வுப்பு $Ba(OH)_2$வுடன் BaS_2O_8-ஐயும், பொட்டாசியம் கார்பனேட்டுடன் $K_2S_2O_8$-ஐயும் தருகிறது.

அமைப்பு: பெர்ஆக்ஸி டைசல்ஃபூரிக் அமிலத்தை, குளோரோ சல்ஃபானிக் அமிலத்தின் இரண்டு மூலக்கூறுகளை ஹைட்ரஜன் பெராக்ஸைடுடன் வினைப்படுத்துவதன் மூலம் இதன் அமைப்பு நன்கு தெளிவாகும்.



ஆகையினால் இதன் அமைப்பு பின்வருமாறு:

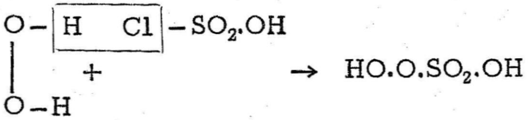


பெர்ஆக்ஸிமோனோ சல்ஃபூரிக் அமிலம் (Caro's Acid), H_2SO_5: அடர் சல்ஃபூரிக் அமிலத்தைப் பொட்டாசியம் பெர் டைசல்ஃபேட்டுடன் குறைந்த வெப்பநிலையில் வினைப்படுத்தி, பின் பனிக் கட்டியைக் கொண்டு குளிரவைத்து இவ்வமிலம் தயாரிக்கப்படுகிறது.

$$K_2S_2O_8+H_2SO_4 \rightarrow K_2SO_4+H_2S_2O_8$$
$$H_2S_2O_8+H_2O \rightarrow H_2SO_4+H_2SO_5$$

$$K_2S_2O_8+H_2O \rightarrow K_2SO_4+H_2SO_5$$

ஹைட்ரஜன் பெராக்ஸைடைத் தேவைப்படும் அளவு குளோரோ சல்ஃபானிக் அமிலத்துடன் வினைப்படுத்துவதன் மூலமும் இதைப் பெறலாம்.



பண்புகள் : இந்த அமிலம் படிக நீரற்று இருக்கும்போது (anhydrous acid) வெண்மையான படிகங்கள் ; இதன் உருகு நிலை-45° ; ஹைட்ரஜன் பெராக்ஸைடுடன் இது வேகமாக ஆக்ஸிஜனை விலக்குகிறது.

$$H_2SO_5+H_2O_2 \rightarrow H_2SO_4+H_2O+O_2$$

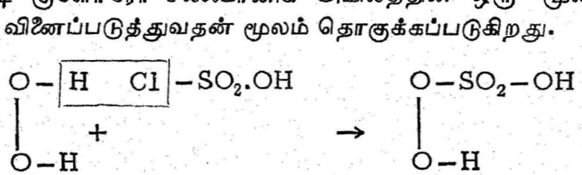
இவ்வமிலம் ஹைட்ரோகுளோரிக் அமிலத்திலிருந்து குளோரினையும், HBr-ல் இருந்து புரோமினையும் விலக்குகிறது ; பொட்டாசியம் அயோடைடிலிருந்து, $K_2S_2O_8$ ஐப் போலல்லாமல் இவ்வமிலம் உடனடியாக அயோடினை விலக்குகிறது.

$$2KI+H_2SO_5 \rightarrow K_2SO_4+H_2O+I_2 \downarrow$$

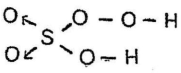
எனவே, KI-லிருந்து அயோடினை விலக்குவதில் இவ்வமிலம் பெர் ஆக்ஸி டைசல்பேட்டுகளிலிருந்து மாறுபட்டிருக்கிறதைக் கவனிக்கவும்.

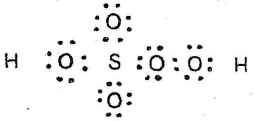
ஹைட்ரஜன் பெராக்ஸைடு KI-லிருந்து அயோடினை விலக்குகிறது ; பொட்டாசியம் பெர்மாங்கனேட்டுக் கரைசலை நிறமற்றதாகச் செய்கிறது. ஆனால், அயோடினை KI-லிருந்து விலக்கும் பெர்டைசல்பேட்டுகளும், பெர்மோனோ சல்பேட்டுகளும், $KMnO_4$ கரைசலை நிறமற்றதாகச் செய்வதில்லை.

அமைப்பு : பெர்ஆக்ஸிமோனோ சல்ஃபூரிக் அமிலத்தை, மேற்கண்டபடி குளோரோ சல்ஃபானிக் அமிலத்தின் ஒரு மூலக்கூறுடன் H_2O_2 ஐ வினைப்படுத்துவதன் மூலம் தொகுக்கப்படுகிறது.



மேலும் பிணைப்புகளின் எண்ணிக்கை $= \frac{1}{2}(52-38)=7$; எனவே, இதன் அமைப்பு :

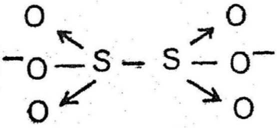




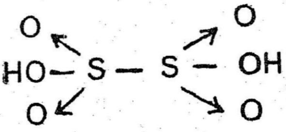
பாலிதயோனிக் அமிலங்கள் (Polythionic Acids): தயோனிக் அமிலங்களின் பொது வாய்பாடு H_2SnO_6 $(n=2,3,4,5,6)$. இவ்வமிலங்கள் கரைசல்களில்தான் காணப்படுகின்றன. கரைசல்களை அடர்ப்பிக்கும்பொழுது அமிலங்கள் சிதைந்துவிடுகின்றன. ஆனால், இவ்வமிலங்கள் படிகவடிவுள்ள உப்புகளைத் தருகின்றன. கரைசல்களின் பாகுத் தன்மை, மூலக்கூறு கனஅளவு, மூலக்கூறு ஒளிவிலகல் எண் (molecular refraction) ஆகியவைகள் டைதயோனேட்டுகளிலிருந்து பென்டா தயோனேட்டுகள் வரை சீராக அதிகமாகிறது. பாலி தயோனிக் அமிலங்களுள் ட்ரைதயோனிக் அமிலம் மிகவும் நிலையற்றது; டெட்ராதயோனிக் அமிலம் மிகவும் நிலையானது.

அமைப்பு: தயோனிக் அமிலங்களின் அமைப்புகள் X-கதிர் ஆய்வுகளின்படி கீழ்க்கண்டவாறு இருக்கின்றன :

Dithionic acid

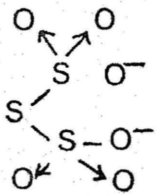


டைதயோனேட்டு அயனி

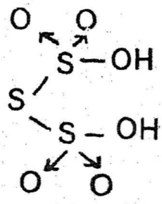


டைதயோனிக் அமிலம், $H_2S_2O_6$

Trithionic acid

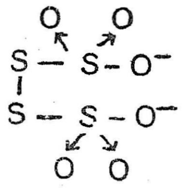


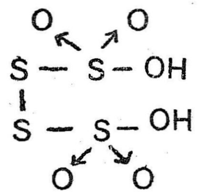
ட்ரைதயோனேட்டு அயனி



ட்ரைதயோனிக் அமிலம், $H_2S_3O_6$

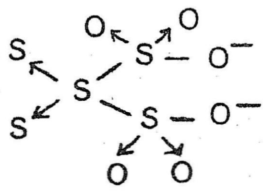
Tetrathionic acid

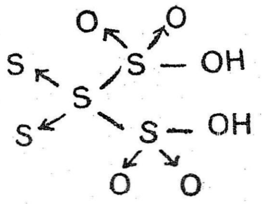




டெட்ராதயோனேட்டு அயனி டெட்ராதயோனிக் அமிலம், $H_2S_4O_6$

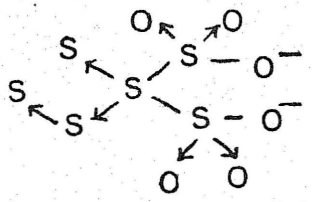
Pentathionic acid

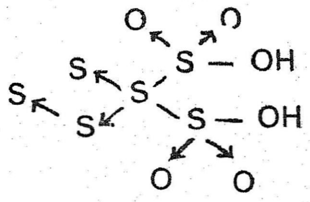




பென்டா தயோனேட்டு அயனி பென்டாதயோனிக் அமிலம், $H_2S_5O_6$

Hexathionic acid





ஹெக்சாதயோனேட்டு அயனி ஹெக்சாதயோனிக் அமிலம், $H_2S_6O_6$

மேற்கண்ட அமிலங்கள் முற்காலத்தில் வாக்கன்ராடர் கரைசலிலிருந்து தயாரிக்கப்பட்டன. ஹைட்ரஜன் சல்ஃபைடும் நீர்க்கரைசலும் சல்ஃபர்டைஆக்ஸைடும் வினைப்படும்பொழுது உண்டாகும் பால் போன்ற கரைசலைத்தான் வாக்கன்ரோடர் கரைசல் (Wackenroder's solution) என்கிறோம். கூழ்நிலை சல்ஃபர் தயோசல்ஃபூரிக் அமிலம், ட்ரை, டெட்ரா, பென்டா, ஹெக்சா தயோனிக் அமிலங்கள் ஆகியவைகள் இக் கரைசலில் கலந்து காணப்படுகின்றன.

தயோனிக் அமிலங்கள் எல்லாம் இரு காரத்துவமுடையவை (dibasic); ஆனால், இவைகள் அமில உப்புக்களைத் தருவதில்லை.

ஆக்ஸிஜனேற்றிகளின் முன்னிலையில் இவ்வமிலங்கள் சல்ஃபேட்டு களாக ஏற்றம் அடைகின்றன.

டைதயோனிக் அமிலம், $H_2S_2O_6$ **(Dithionic acid):** மாங்கனீஸ் டைஆக்ஸைடை நீரில் தொங்கச்செய்து அதனுள் சல்ஃபர் டைஆக்ஸைடைச் செலுத்தினால் மாங்கனீசு டைதயோனேட்டு (MnS_2O_6), மாங்கனீஸ் சல்ஃபேட்டுடன் கிடைக்கிறது.

$$2MnO_2+3SO_2\rightarrow MnS_2O_6+MnSO_4$$

கரைசலுடன் பேரியம் ஹைட்ராக்ஸைடைச் சேர்த்து மாங்க னீஸ் சல்பேட்டை $Mn(OH)_2$ ஆக வீழ்படிவாக்கப்படுகிறது; பெறப் பட்ட BaS_2O_6, கரைசலில் இருக்கும். வீழ்படிவை நீக்கிவிட்டு, வடிநீருடன் தேவைப்படும் அளவு சல்ஃபூரிக் அமிலத்தைச் சேர்த்தால், டைதயோனிக் அமிலம் உண்டாகிறது; ஆனால், இவ்வமிலம் அடர்ப் பிக்கப்படும்பொழுது சிதைந்துவிடுகிறது.

$$BaS_2O_6+H_2SO_4\rightarrow BaSO_4\downarrow+H_2S_2O_6$$

சல்ஃபூரஸ் அமிலத்தை $KMnO_4$-ஐக் கொண்டு ஏற்றம் அடையச் செய்தும் டைதயோனிக் அமிலத்தைத் தயாரிக்கலாம்.

$$2H_2SO_3+[O]\rightarrow H_2S_2O_6+H_2O$$

இவ்வமிலத்தை இலேசாகச் சூடு செய்தால் சிதைந்து சல்ஃபூரிக் அமிலத்தையும் சல்ஃபர் டை ஆக்ஸைடையும் தருகிறது. அயோடின் Na_2SO_3வுடன் வினைபுரியும்பொழுது சோடியம் டைதயோனேட்டு உண்டாகிறது. இதைச் சோடியம் ரசக் கலவையுடன் வினைப்படுத் தினால், ஒடுக்கம் அடைந்து சோடியம் சல்ஃபைட்டைத் தருகிறது.

$$Na_2S_2O_6+2Na\rightarrow 2Na_2SO_3$$

ட்ரைதயோனிக் அமிலம், $H_2S_3O_6$ **(Trithionic acid):** (a) பொட்டாசியம் பைசல்ஃபேட்டை சல்ஃபருடன் இலேசாகச் சூடு செய்தால், பொட்டாசியம் ட்ரைதயோனேட்டு உண்டாகிறது.

$$6KHSO_3+2S\rightarrow 2K_2S_3O_6+K_2S_2O_3+3H_2O$$

சல்ஃபர் டைஆக்ஸைடைப் பொட்டாசியம் தயோசல்பேட்டின் பூரிதக் கரைசலினுள் செலுத்துவதன் மூலம் இதைச் சிறந்த முறையில் பெறலாம்.

$$3SO_2+2K_2S_2O_3\rightarrow 2K_2S_3O_6+S$$

ஹைட்ரோஃபுளுவோசிலிஸிக் அமிலத்தைப் பொட்டாசியம் ட்ரை தயோனேட்டுடன் வினைப்படுத்துவதன் மூலம் ட்ரைதயோனிக் அமிலத்தைப் பெறலாம்.

$$K_2S_3O_6+H_2SiF_6\rightleftharpoons H_2S_3O_6+K_2SiF_6$$

இவ்வமிலம் எளிதில் சிதைந்து சல்ஃப்யூரிக் அமிலம், SO_2, S ஆகியவைகளைத் தருகிறது. இதன் உப்பான பொட்டாசியம் ட்ரை தயோனேட்டைச் சூடு செய்தால் அது சிதைகிறது.

$$K_2S_3O_6 \rightarrow K_2SO_4 + SO_2 + S$$

சோடியம் ரசக்கலவை இதை சல்ஃபைட்டாகவும், தயோசல்ஃபேட் டாகவும் ஒடுக்குகிறது.

$$S_2O_6^{-2} + 2Na \rightarrow SO_3^{-2} + S_2O_3^{-2} + 2Na^+$$

டெட்ரா தயோனிக் அமிலம், $H_2S_4O_6$**:** அயோடினை ஹைப்போ (hypo) கரைசலுடன் வினைப்படுத்தினால், இவ்வமிலத்தின் சோடியம் உப்பு கிடைக்கிறது.

$$2Na_2S_2O_3 + I_2 \rightarrow 2NaI + Na_2S_4O_6$$

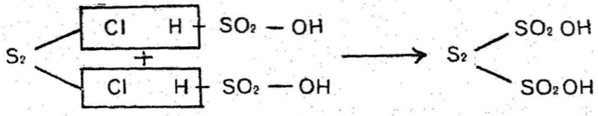
அயோடினை அதிக அளவில் பேரியம் தயோசல்ஃபேட்டுடன் சேர்த்தால் பின்வரும் வினை நிகழ்கிறது:

$$2Ba_2S_2O_3 + I_2 \rightarrow BaS_4O_6 + BaI_2$$

கிடைக்கும் பேரியம் அயோடைடையும், எஞ்சி இருக்கும் அயோடினை யும் ஆல்கஹால் கொண்டு கரைத்து நீக்கப்படுகிறது. பின் பேரியம் டெட்ரா தயோனேட்டை நீரில் கரைத்துத் தேவைப்படும் அளவு சல்ஃப்யூரிக் அமிலத்துடன் வினைப்படுத்தினால், டெட்ரா தயோனிக் அமிலம் உண்டாகிறது.

$$BaS_4O_6 + H_2SO_4 \rightarrow BaSO_4 + H_2S_4O_6$$

சல்ஃப்யூரஸ் அமிலத்தை சல்ஃபர்மோனோகுளோரைடுடன் வினைப் படுத்துவதன் மூலமும் இவ்வமிலத்தைத் தயாரிக்கலாம்.



இவ்வமிலம் ஒரு நிறமற்ற திரவம்; வேறு தயோனிக் அமிலங்களை விட இது நிலையாக இருக்கிறது. அதிக அளவிற்கு அடர்ப்பிக்கும்போது இது சிதைந்துவிடுகிறது.

$$H_2S_4O_6 \rightarrow H_2SO_4 + SO_2 + 2S$$

சோடியம் ரசக் கலவை இதன் உப்பைத் தயோசல்ஃபேட்டாக ($SO_2 \cdot SO_4$) ஒடுக்குகிறது.

பென்டா தயோனிக் அமிலம் $H_2S_5O_6$ (Pentathionic acid): அடர் ஹைடிரோ குளோரிக் அமிலத்தைச் சிறிதளவு சோடியம் ஆர்சினேட்டைக் கொண்டுள்ள அடர் சோடியம் தயோ சல்ஃபேட்டுடன் $-10°$-ல் வினைப்படுத்தினால் சோடியம் பென்டா தயோனேட்டுக் கிடைக்கிறது.

$$S_2O_3^{-2}+2H^+\rightarrow 2SO+H_2O$$
$$5SO+H_2O\rightarrow H_2S_5O_6$$

கரைசலிலிருந்து $Na_2S_5O_6$ படிகங்களாகக் கிடைக்கிறது; வடிநீரில் $H_2S_5O_6$ அமிலம் இருக்கும். இத்துடன் பொட்டாசியம் அசிடேட்டைச் சேர்த்தால் $[K_2S_5O_6 \cdot 1\frac{1}{2}H_2O]$ கிடைக்கும். பொட்டாசியம் உப்புடன் டார்டாரிக் அமிலத்தைச் சேர்த்தால் பென்டா தயோனிக் அமிலம் வீழ்படிவாகக் கிடைக்கும். பொட்டாசியம் ரசக்கலவை பென்டா தயோனேட்டை, டெட்ராதயோனேட்டாகவும், முடிவில் தயோசல்ஃபேட்டாகவும் ஒடுக்குகிறது.

ஹெக்சாதயோனிக் அமிலம், $H_2S_6O_6$ (Hexathionic acid): தயோ சல்ஃபூரிக் அமிலம் சிதைந்து பென்டாதயோனிக் அமிலத்தை உண்டாக்கும்பொழுது, இவ்வமிலமும் சிறிதளவு உண்டாகிறது. மேற்கண்ட முறையில், ஹைட்ரோகுளோரிக் அமிலத்தின் அளவை அதிகரிப்பதன் மூலம் இதை முக்கியப் பொருளாகப் பெறலாம்.

பண்பறி பகுப்பு: (a) எல்லா சல்ஃபர் சேர்மங்களும் சோடியம் கார்பனேட்டுடன் சேர்த்துக் கரிக்குழிச் சோதனையில் உருக்கி ஒடுக்கும் பொழுது சோடியம் சல்ஃபைடைத் தருகின்றன. இது ஈரமான சில்வர் தகட்டின் மேல் கருமையான சில்வர் சல்ஃபைடை உண்டாக்குகிறது; (b) வீரியமான ஹைட்ரோ குளோரிக் அமிலத்துடன் இலேசாகச் சூடு செய்யும்பொழுது எல்லா சல்ஃபைடுகளும் ஹைட்ரஜன் சல்ஃபைடு வாயுவை விலக்குகின்றன; (c) நீர்த்த அமிலங்களுடன் வினைப்படுத்தும் போது எல்லா சல்ஃபைட்டுகளும், தயோசல்ஃபேட்டுகளும், சல்ஃபர் டைஆக்ஸைடு வாயுவை விலக்குகின்றன; (d) மேலும் சல்ஃபைட்டுகள் அயோடின் நீரை நிறமற்றதாகச் செய்கின்றன. (e) கரையும் சல்ஃபேட்டுக் கரைசல்களுடன் பேரியம் குளோரைடுக் கரைசலைச் சேர்த்தால் வெண்மையான பேரியம் சல்ஃபேட்டு வீழ்படிவு கிடைக்கும்.

எடையறி பகுப்பு: கரிமச் சேர்மங்களில் இருக்கும் சல்ஃபரின் எடையை யறிவதற்காக, அதை அடர் நைட்ரிக் அமிலத்துடன் கொதிக்க வைத்து சல்ஃபேட்டாக மாற்றப்படுகிறது. பின்னர் இதை பேரியம் சல்ஃபேட்டு வீழ்படிவாக்கி சல்ஃபேட்டின் எடையைக் கணக்கிட்டு, சல்ஃபரின் எடை யறியப்படுகிறது.

15. ஸெலீனியம்
(Selenium)

தோற்றம் : ஸெலீனியம் பெரும்பாலான இடங்களில் காணப்பட்டாலும் இது ஓர் அரிதான தனிமமாக இருக்கிறது. குறிப்பிடத்தக்க இதன் கனிமங்களும் அரிதாகவே காணப்படுகின்றன. கனிமங்கள் பெரும்பாலும் உலோக ஸெலினைடுகளாக இருக்கின்றன : (i) கிளாஸ்தலைட்டு (Clausthalite) $PbSe$; (ii) குருக்கஸைட்டு (Crookesite); $(Cu, Ag, Tl)_2Se$; (iii) டைம்மனைட்டு (Tiemannite) $HgSe$. தனிமநிலையில் ஸெலீனியம் சல்ஃபருடன் சேர்ந்து காணப்படுகிறது. மேலும் பைரட்டுகளிலும், ஸின்க்பிலன்ட்டிலும், சிறிய அளவில் இது கலந்திருக்கிறது. பைரட்டுகளைப் பயன்படுத்தி சல்ஃபூரிக் அமிலத்தைத் தயாரிக்கும்பொழுது லெட் அறைகளில் ஸெலீனியம் படிவுகள் காணப்படுகின்றன. காப்பரை மின் முறையில் தூய்மைப்படுத்தும்பொழுது கிடைக்கும் நேர்மின் மண்ணில் (anode mud) ஸெலீனியம் மாசாகக் காணப்படுகிறது. பூமியில் காணப்படும் ஸெலீனியத்தைச் சில தாவரங்கள் எடுத்துக்கொண்டு நச்சுத்தன்மையைப் பெறுகின்றன.

தயாரிப்பு : (1) இதை நிக்கல் மூசையில் சோடியம் கார்பனேட்டு, சோடியம் பெராக்ஸைடு ஆகியவைகளுடன் உருக்கிக் கிடைக்கும் பொருளை நீருடன் வினைபடுத்திக் கரையாதவற்றை வடிகட்டி நீக்கப்படுகிறது. வடிநீரை அடர் ஹைட்ரோ குளோரிக் அமிலத்துடன் சேர்த்துக் கொதிக்கவைத்தால் ஸெலீனியஸ் அமிலம் (H_2SeO_3) உண்டாகிறது. வீழ்படிவாகக் கிடைக்கும் சிலிக்கா (silica) வடிகட்டுதல் மூலம் நீக்கப்படுகிறது. பின் ஸெலீனியஸ் அமிலத்தை சோடியம் சல்ஃபைட்டு கொண்டு ஒடுக்கி, ஸெலீனியம் பெறப்படுகிறது.

$$H_2SeO_3 + 2SO_2 + H_2O \rightarrow 2H_2SO_4 + Se \downarrow$$

(2) **லெட் அறைப் படிவுகளிலிருந்து தயாரித்தல் :** இப்படிவுகளை (sediment) அடர் KCN கரைசலுடன் சேர்த்துக் கொதிக்கவைத்தால்

பொட்டாசியம் செலீனோ சயனேட்டு ($KCNSe$) கிடைக்கிறது. இதை நீரில் கரைத்து எடுத்து ஹைட்ரோ குளோரிக் அமிலத்துடன் வினைப் படுத்தினால், செலீனியம் வீழ்படிவாகக் கிடைக்கிறது.

$$KCNSe + HCl \rightarrow KCl + HCN + Se\downarrow$$

இதைத் தூய்மைப்படுத்த நைட்ரிக் அமிலத்துடன் சேர்த்துக் காய்ச்சி வடித்தால் திண்ம SeO_2 உண்டாகிறது. SeO_2-ஐ செலீனியஸ் அமிலமாக மாற்ற அதை அதிக அளவு நீரில் கரைக்கவேண்டும். இக் கரைசலை சல்ஃபர் டைஆக்ஸைடினால் ஒடுக்கித் தூய செலீனியம் பெறப்படுகிறது.

$$H_3SeO_3 + 2SO_2 + H_2O \rightarrow Se\downarrow + 2H_2SO_4$$

(3) நேர்மின் மண்ணிலிருந்து தயாரித்தல் : இது நன்றாகத் தூளாக்கிப் பின் சூடான நைட்ரிக் அமிலத்துடன் வினைப்படுத்தப்படு கிறது ; கரையாதவற்றை வடிகட்டி நீக்கிவிட்டு, வடிநீருடன் இருக்கும் அதிக அளவு அமிலத்தைப் போக்குவதற்காக வடிநீர் ஆவியாக்குதலுக்கு உட்படுத்தப்படுகிறது. கிடைக்கும் கசடை அடர் ஹைட்ரோ குளோரிக் அமிலத்தில் கரைத்தால், செலீனியஸ் அமிலம் உண்டாகிறது : இவ் வமிலத்தினுள் மேற்கண்டபடி SO_2-ஐச் செலுத்தி ஒடுக்கி, செலீனியம் பெறப்படுகிறது.

பண்புகள் : செலீனியம் சல்ஃபரைப்போலப் பல புறவேற்றுருவங் களில் காணப்படுகிறது. அவைகள் : (1) படிவ வடிவமற்ற செலீனி யம் ; (2) விட்ரியஸ் செலீனியம் (Vitreous Selenium) ; (3) கரையும் செலீனியம் ; (4) சிவப்புப் படிக செலீனியம் ; (5) உலோக செலீனியம்.

(1) படிக வடிவற்ற செலீனியம் : செலீனியஸ் அமிலத்தை ஒடுக்கும்பொழுது இது கிடைக்கிறது. இது பொலிவுடைய சிவப்பு நிறத் 'தூளாகக் கிடைக்கிறது. கார்பன் டைசல்ஃபைடு அல்லது பென்ஸீனில் இவ்வகை செலீனியம் கரைகிறது.

(2) விட்ரியஸ் செலீனியம் (Vitreous Selenium) **:** படிக வடிவற்ற செலீனியத்தை 217°-க்கு மேல் சூடு செய்து உடனடியாகக் குளிரச்செய்து இது பெறப்படுகிறது. இது எளிதில் தூளாகக்கூடிய கருமை நிறப் பொருளாகும். தேய்ப்பதன்மூலம் இதை மின்தன்மை யுடையதாக்கலாம். இதன் ஒப்பு அடர்த்தி 4·2.

(3) கரையும் செலீனியம் : இதுவும் செலீனியஸ் அமிலத்தை ஒடுக்கும்பொழுது கிடைக்கிறது. இது நன்றாக நீரில் கரைந்து சிவப்பு நிற உறிஞ்சி ஒளிவீசும் (fluorescent) கரைசலைத் தருகிறது. இதைக் கூழ் செலீனியம் எனக் கருதலாம்.

(4) **சிவப்புப் படிக ஸெலீனியம்** (Red Crystalline Selenium): படிக வடிவமற்ற ஸெலீனியத்தைச் சூடான கார்பன் டைசல்ஃபைடிலிருந்து படிகமாக்கினால் ஆழ்ந்த சிவப்பு நிறப் படிகங்கள் கிடைக்கின்றன. இதன் ஒப்பு அடர்த்தி 4·5.

(5) **உலோக ஸெலீனியம் :** உருகிய ஸெலீனியத்தை 210°க்குக் குளிரச்செய்து, இதே வெப்ப நிலையில் சிலமணி நேரம் இருக்கச் செய்தால் இது கிடைக்கிறது. இதன் ஒப்பு அடர்த்தி 4·8; உருகுநிலை 217°. இதுதான் ஸெலீனியத்தின் நிலையான புறவேற்றுருவமாகும். இது ஒரு சிறந்த மின்கடத்தியாகும்.

பண்புகள் : ஸெலீனியத்தின் உருகுநிலை 685°; இதன் மஞ்சள் நிற ஆவியைக் குளிரவைத்துச் சுருங்கச் செய்தால், பூ சல்ஃபரைப் (flours of sulphur) போன்ற பொருள் கிடைக்கிறது. இதைப் பூ ஸெலீனியம் என்பர். ஸெலீனியம் பல தன்மைகளில் சல்ஃபரை ஒத்துக் காணப்படுகிறது. ஆனால், இதன் சேர்மங்களெல்லாம் சல்ஃபர் சேர்மங்களைப் போல நிலையானதல்ல. (உ - ம்.) (1) ஹைட்ரோ குளோரிக் அமிலத்தினால் ஸெலீனிக் அமிலம் சிதைந்து ஸெலீனியம் வீழ்படிவைத் தருகிறது; (2) SeO_2, ஃபெரஸ், குளோரஸ், ஸ்டேனஸ் உப்புகளை ஏற்றம் அடையச்செய்கிறது. எனினும், ஸெலீனியம் டையாக்ஸைடு ஒரு சிறந்த ஆக்ஸிஜன் ஒடுக்கியாகச் செயல்புரிகிறது.

ஸெலீனியம் காற்றில் நீலநிறச் சுடருடன் எரிந்து டைஆக்ஸைடைத் தருகிறது; ஹாலஜன்களுடன் வினைப்பட்டு ஹாலைடுகளைக் கொடுக்கிறது. அயோடினுடன் வினை நிகழ்ந்தாலும் சரியாக நடைபெறுவதில்லை. இது நைட்ரிக் அமிலத்தினால் ஏற்றம் அடைந்து ஸெலீனியஸ் அமிலத்தைத் தருகிறது; சோடியம் கார்பனேட்டு அல்லது சோடியம் ஹைட்ராக்ஸைடுடன் சேர்த்து உருக்கினால் ஸெலீனைட்டும் ஸெலினைடும் கலந்த கலவை கிடைக்கிறது :

$$3Se+6NaOH \rightarrow 2Na_2Se+Na_2SeO_3+3H_2O$$

இது ஹைட்ரஜனுடன் சிவக்கச் சூடு செய்யும்பொழுது வினைப்பட்டு SeH_2-ஐத் தருகிறது; உலோகங்களுடன் ஸெலீனைடுகளை உண்டாக்குகிறது. 200°-ல் இது ஒரு சிறந்த மின் கடத்தியாகச் செயல்புரிகிறது.

பயன்கள் : ஸெலீனியத்தை இருட்டில் இருந்து ஒளியில் படும்படி கொண்டுவந்தால், அதன் மின் கடத்தும் திறன் பெருமளவில் அதிகரிக்கிறது. ஸெலீனியத்தின் இத்தன்மையைப் பயன்படுத்தி ஸெலீனியம் மின்கலங்கள் தயாரிக்கப்படுகின்றன; இவைகள் தொலைக்காட்சியின் (Television) இன்றியமையாத பாகங்களாகப் பயன்படுகின்றன.

ரூபி என்ற செந்நிறக் கண்ணுடியைத் தயாரிப்பதற்கும், ஃபெரஸ் அயனியினுல் ஏற்படும் பச்சை நிறத்தைக் கண்ணுடியிலிருந்து நீக்கு வதற்கும், ரப்பரைப் பதனிடுவதற்கும் பயன்படுகிறது. சல்ஃபூரிக் அமிலத்தைப் பெருமளவில் தயாரிக்கும் முறையில் SeO_2 வேகமாற்றி யாகப் பயன்படுகிறது. செலீனியஸ் அமிலம் சில சமயங்களில் ஆக்ஸிஜ னேற்றியாக உபயோகப்படுகிறது. செலீனியம் ஆக்ஸிகுளோரைடு, $SeOCl_2$, சாயம், வார்னிஷ் போன்றவைகளைக் கரைப்பதற்குச் சிறந்த கரைப்பானுகப் பயன்படுகிறது. மேலும் SeO_2, நைட்ரஜனின் எடையை யறியச் செய்யும் கெல்டால் (Kjeldahl) முறையில் வேகமாற்றி யாகவும், செலீனியம் கரிமச் சேர்மங்களிலிருந்து ஹைட்ரஜனை நீக்கவும் பயன்படுகின்றன.

$$\text{சைக்லோ ஹெக்சேன்} \xrightarrow{Se} \text{பென்ஸீன்}$$

$$C_6H_{12} \xrightarrow{-H_2} C_6H_6 + 3H_2Se$$

நச்சுத்தன்மை: செலீனியம் சேர்மங்கள் ஆர்சினிக் சேர்மங் களைப் போலக் கொடிய நச்சுத் தன்மையுடையன. இதனுல் கல்லீரல், நுரையீரல் ஆகியவைகள் பாதிக்கப்படுகின்றன. மிகவும் நீர்த்த நிலையிலும் இதன் சேர்மங்கள் மிகவும் நச்சுத்தன்மையுடையவைகளாக இருக்கின்றன.

சேர்மங்கள்

செலீனியம் +2, +4, +6 ஆகிய ஆக்ஸிஜனேற்ற நிலைகளைப் பெற்றிருக்கிறது; H_2Se-ல் +2 நிலையிலும், SeO_2-ல் +4 நிலையிலும், SeO_3-ல் +6 நிலையிலும் காணப்படுகிறது. SeF_6-ஐத் தவிர மற்றச் சேர்மங்களில் செலீனியம் +4 நிலையிலேயே பெரும்பாலும் காணப் படுகிறது. இதன் சேர்மங்கள் சல்ஃபர் சேர்மங்களைப் போல நிலை யானவையல்ல. இதற்குச் சில உதாரணங்கள் முன்பே கொடுக்கப் பட்டுள்ளன. இதன் மிகவும் நிலையான சேர்மங்களெல்லாம் ஆக்ஸிஜன் அல்லது குளோரின், ஃபுளுரின் சேர்மங்களாகவும், மிகுந்த நேர்மின் தன்மையுடைய தனிமங்களுடன் உண்டான சேர்மங்களாகவும் இருக் கின்றன. (உ - ம்.) பொட்டாசியமும் செலீனியமும் சேர்ந்து K_2Se உண்டாகும்போது வினை மிகவும் தீவிரமாக நடைபெறுகிறது. செலீ னியல் அமிலம் சல்ஃபூரஸ் அமிலத்தைவிடச் சிறந்த ஆக்ஸிஜனேற்றி யாகும். ஹைட்ரஜன் செலினைடு, H_2Se ஹைட்ரஜன் சல்ஃபைடை விடச் சிறந்த ஒடுக்கியாகும்.

செலீனியம் டைஆக்ஸைடு, SeO_2 (Selenium dioxide): செலீனியத்தைக் காற்றில் எரித்தால் இது கிடைக்கிறது; செலீனி

யத்தை நைட்ரிக் அமிலத்தினுல் ஏற்றம் அடையச் செய்தும் இதைப் பெறலாம். இது நீரில் கரைந்து ஸெலீனியஸ் அமிலத்தைத் (H_2SeO_3) தருகிறது.

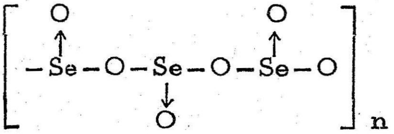
$$SeO_2+H_2O \rightarrow H_2SeO_3$$

இது கார்பனைல் உறுப்பிற்கு அருகில் இருக்கும் மெத்திலின் உறுப்பை ($>CH_2$) CO உறுப்பாக ஏற்றம் அடையச்செய்கிறது.

$$CH_3CH_2 . COOH \xrightarrow{SeO_2} CH_3CO . COOH$$

புரோபியோனிக் அமிலம் பைரூவிக் அமிலம்

சல்ஃபர் டைஆக்ஸைடு போலல்லாமல் SeO_2 ஒரு வெண்மையான திண்மம்; இதற்குக் காரணம் இது ஓர் பலபடிச் சேர்மம் (polymerised compound). X-கதிர் ஆய்வு இது சங்கிலித் தொடர் போன்ற அமைப்பைப் பெற்றிருப்பதாகக் காட்டுகிறது.



SeO_2 ஓசோனுல் ஏற்றமடையச் செய்து ஸெலீனிய டிரையாக்ஸைடைப் பெறலாம். SeO_3 ஒரு மஞ்சள் நிறத் திண்மம்; நீரில் கரைந்து ஸெலீனிக் (selenic) அமிலத்தைத் தருகிறது.

ஸெலீனியஸ் அமிலம், H_2SeO_3 (Selenious acid): ஸெலினியம் டைஆக்ஸைடை நீரில் கரையச் செய்து இது பெறப்படுகிறது. ஸெலீனியத்தை நைட்ரிக் அமிலத்தால் ஏற்றம் அடையச்செய்தும் இதைத் தயாரிக்கலாம்.

$$Se+4HNO_3 \rightarrow H_2SeO_3+H_2O+4NO_2$$

இவ்வமிலம் ஒரு நிறமற்ற படிகவடிவான பொருள். நீரை உறிஞ்சும் தன்மையுடையது; நீரில் நன்ருகக் கரையக்கூடியது. இவ்வமிலம் சல்ஃபர் டைஆக்ஸைடினுல் ஸெலீனியமாக ஒடுக்கப் படுகிறது. குளோரின், ஹைட்ரஜன்பெராக்ஸைடு ஆகியவைகள் இவ்வமிலத்தை ஸெலீனிக் அமிலமாக ஏற்றம் அடையச் செய்கின்றன. H_2SeO_3 அமிலம் இருகாரத்துவம் (dibasic) உடையதால் $NaHSeO_3$, Na_2SeO_3 போன்ற இரண்டு வகையான உப்புகளைத் தருகிறது. இதன் பொட்டாசியம் உப்பு சோடியம் உப்பைவிட அதிக அளவில் கரையக்கூடியது. ஸெலினேட்டு சேர்மங்கள் நச்சுத்தன்மை பெற்றவை.

ஸெலினிக் அமிலம், H_2SeO_4 **(Selenic acid):** ஸெலீனியஸ் அமிலத்தைக் குளோரின், பொட்டாசியம் பெர்மாங்கனேட்டு அல்லது புரோமினுல் ஆக்ஸிஜனேற்றம் அடையச் செய்தால் இவ்வமிலம் கிடைக்கிறது. சில்வர் ஸெலீனேட்டை புரோமினுல் ஏற்றம் அடையச் செய்வதன் மூலம் H_2SeO_4ஐச் சிறந்த முறையில் தயாரிக்கலாம்.

$$Ag_2SeO_3+Br_2+H_2O \rightarrow 2AgBr\downarrow+H_2SeO_4$$

வடிநீரை ஆவியாக்கலுக்கு உட்படுத்தி நீரற்ற ஸெலினிக் அமிலத்தைப் பெறலாம்.

சல்ஃபூரிக் அமிலத்தைப் போலல்லாது இது ஒரு திண்மப்பொருள். சல்ஃபூரிக் அமிலத்தைப்போல நீருடன் சேரும்பொழுது இவ்வமிலமும் வெப்பத்தை உண்டாக்குகிறது. இதன் நீர்த்த சூடான கரைசல் காப்பர், கோல்டு ஆகிய உலோகங்களைக் கரைக்கிறது; இவ்வமிலம் H_2SeO_3 யாக ஒடுக்கப்படுகிறது. H_2S, SO_2 ஆகிய ஒடுக்கிகள் H_2SeO_4-ஐ H_2SeO_3 ஆக ஒடுக்குகின்றன. கொதிநிலை வெப்பத்திற்குக் கீழேயே, இது சிதைவடைகிறது: $2H_2SeO_4 \rightarrow 2H_2O+2SeO_2+O_2$.

ஸெலீனியம் டைஆக்ஸைடை சோடியம் பெராக்ஸைடுடன் சேர்த்து உருக்கினுல், சோடியம் ஸெலீனேட்டு (Na_2SeO_4) கிடைக்கிறது. ஸெலீனைட்டுகளை ஏற்றம் அடையச் செய்தும் ஸெலீனேட்டுகளைப் பெறலாம். ஸெலீனேட்டுகளெல்லாம் சல்ஃபேட்டுகளுடன் ஒத்த வடிவினை உடையன; $BaSeO_4$-ம் $PbSeO_4$-ம் பேரியம் சல்ஃபேட்டு, லெட்சல்ஃபேட்டு ஆகியவைபோலக் கரையாத தன்மையுடையன.

ஹைட்ரஜன் ஸெலீனைடு, H_2Se **(Hydrogen Selenide):** 575°-க்குச் சூடு செய்யப்பட்ட ஸெலீனியத்துடன் ஹைட்ரஜன் சேரும் பொழுது, இது உண்டாகிறது. உலோக ஸெலீனைடுகளின் ($FeSe$, Na_2Se) ஹைட்ரோகுளோரிக் அமிலத்தை வினைப்படுத்தியும் இதைத் தயாரிக்கலாம். இது ஒரு நிறமற்ற பொறுக்க முடியாத நெடியுடைய வாயு; காற்றில் எரியக்கூடியது; நச்சுத் தன்மையுடையது. நீரில் சீராகக் கரையக்கூடியது. இதன் கரைசல் காற்றிலுள்ள ஆக்ஸிஜனை உட்கொண்டு, ஏற்றம் அடைந்து ஸெலீனியத்தை வீழ்படிவாகக் கொடுக்கிறது. இது ஹைட்ரஜன் சல்ஃபைடைவிட வீரியமான அமிலத்தன்மையுடையது. ஆனுல், H_2S-ஐப் போல நிலையானதன்று.

$$FeSe+2HCl \rightarrow FeCl_2+SeH_2$$

$$H_2Se+S \rightarrow H_2S+Se$$

$$2H_2Se+O_2 \rightarrow 2Se+2H_2O$$

பண்பறி பகுப்பு: (1) ஸெலீனியம் சேர்மங்களைச் சூடு செய்தால் பொறுக்க முடியாத நெடி உண்டாகிறது. (2) சல்ஃபூரிக் அமிலத்துடன் வினைப்படுத்தினால் பச்சை நிறக் கரைசல் கிடைக்கிறது; இந்தக் கரைசலை விளாவினால் (dilute) ஸெலீனியம் வீழ்படிவாகக் கிடைக்கிறது. (3) ஸெலினேட்டுகளை அமிலமயத்தில் ஒடுக்கினால், ஸெலீனியம் வீழ்படிவு உண்டாகும்.

எடையறி பகுப்பு: ஸெலீனியம் உப்புக் கரைசலினுள் H_2S-ஐச் செலுத்தி, கிடைக்கும் ஸெலினைடு வீழ்படிவை அம்மோனியம் பாலி சல்ஃபைடில் கரைக்கப்படுகிறது; கரைசலை அமிலமயமாக்குதலின் மூலம் ஸெலீனியத்தை வீழ்படிவாக்கி எடையறியப்படுகிறது.

16. கார்பன்
(Carbon)

தோற்றம்: இத்தனிமம் பூமியின் மேலோட்டில் அதிக அளவில் கிடைக்காவிடினும் (0·1%), கார்பன் அதிமுக்கியத்துவம் உடையது. ஆக்ஸிஜனுக்கு அடுத்தபடியாக இத்தனிமமே (17·5%) நம்முடலில் அதிகமாக உள்ளது. எல்லா உயிர்களுக்கும் இத்தனிமம் இன்றியமையாதது. எல்லாத் தாவரங்களிலும் உயிருள்ள பொருள்களிலும் கார்பன், ஆக்ஸிஜன் மற்றும் ஹைட்ரஜனுடன் இணைந்து இருக்கிறது. பெட்ரோலியம், நிலக்கரி முதலியவற்றில் ஹைட்ரஜனுடன் இணைந்து ஹைட்ரோ கார்பன் சேர்மங்களாக உள்ளது. காற்றில் உள்ள CO_2, கார்பனேட்டுக் கனிமங்கள் (சுண்ணும்புக்கல், டாலமைட்டு, மாக்னசைட்டு) முதலியவற்றிலும் கார்பன் உள்ளது.

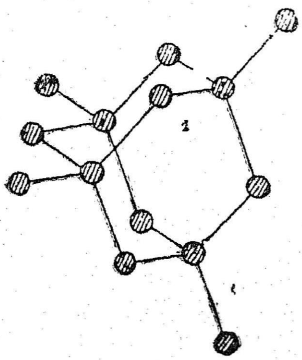
புறவேற்றுமை (Allotropy): வைரம், கிராஃபைட்டு என்பன கார்பனின் படிகவடிவுடைய இரு புறவேற்றுமைகள். படிகவுருவற்ற புறவேற்றுமைகள் பின்வருமாறு: நிலக்கரி, மரக்கரி, எலும்புக்கரி, விளக்குக்கரி. இவைகளை நுணுகி ஆராய்ந்தால் இவை கிராஃபைட்டு உள்ளமைப்பைப் பெற்றவை எனத் தெரியவரும். பலகோடி ஆண்டுகளுக்கு முன் இருந்த காடுகள், பூகம்பங்களால் புதையுண்டு படிப்படியாகப் பின்வரும் வரிசையில் மாற்றமடைந்து இறுதியில் நிலக்கரியாகத் தோன்றுகிறது.

பச்சை மரம் (wood)→மரம்மிகுகரி (peat)→பழுப்பு நிலக்கரி (lignite)→புகைமிகு நிலக்கரி (bituminous coal)→அனல் மிகு கரி (anthracite coal).

சுட்ட கரி (Coke) என்பது நிலக்கரியைக் காற்றுப் புகாத வாலைகளில் சூடேற்றினால், நிலக்கரியில் உள்ள அம்மோனியா மற்றும்

கோல் தார் (coal tar) போன்ற எளிதில் ஆவியாகும் பொருள்கள் வெளியேறுகின்றன. வாலையின் அடியில் சுட்ட கரி தங்கிவிடுகிறது. இதை உலோகவியலில் உலோக ஆக்ஸைடுகளை ஒடுக்கி உலோகத்தைப் பெறப் பெருவாரியாக உபயோகிக்கிறார்கள்.

வைரம் (Diamond): இதற்கும் கிராஃபைட்டிற்கும் (graphite) உள்ள முக்கிய வேற்றுமை முன்னதில் ஒவ்வொரு கார்பன் அணுவும் நான்கு அண்டை கார்பன் அணுக்களைப் பெற்றுள்ளன; ஆனால், கிராஃபைட்டில் ஒவ்வொரு கார்பன் அணுவும் மூன்று கார்பன் அணுக்களால் இணைக்கப்பட்டுள்ளது. வைரம் ஒரு மிகப் பெரிய மூலக்கூறு (giant molecule); இதில் கார்பன் அணுக்கள் நான்முகி வடிவில் அமைந்துள்ளன. வைரத்தில் உள்ள எல்லாக் கார்பன் அணுக்களும் நான்முகி வடிவில் இணைந்துள்ளதால், இது மிகவும் கடினமான பொருள்; இதன் உருகுநிலை 3500°; இது மின்சாரத்தைக் கடத்தாது; இதிலுள்ள $C-C$ இடைவெளி 1·54 A. இதன் ஒப்பு அடர்த்தி 3·51. இது மிகையான ஒளிவிலகல் எண் (refractive index) பெற்றிருப்பதால், வைரத்தில் படும் ஒளி சிதறி அது மிகப் பொலிவாகத் தோன்றுகிறது; ஆகையால் வைரங்கள் காது, மூக்கு, கழுத்து முதலிய இடங்களில் அணியும் நகைகளில் உபயோகப்படுத்தப்படுகின்றன. செயற்கை வைரங்களைக் கார்பனை மிக அதிக அழுத்தத்திற்கும் (30,000° காற்றழுத்தம்) அதிக வெப்பநிலைக்கும் (2000°) உட்படுத்தித் தயாரிக்கிறார்கள்; ஆனால், இவ்வகையில் பெற்ற செயற்கை வைரங்கள் மிகச் சிறியவை; கருப்பு நிறமுள்ளவை; ஆகையால் நகை செய்வதற்குப் பயனற்றவை; ஆனால், மிகக் கடினத் தன்மை உள்ளவையாதலால், வெட்டும் கருவிகள் (cutting tools) செய்யப் பயன்படுத்தப்படுகிறது. இவற்றைக் கண்ணாடி வெட்டுவதற்கும், பாறைகளைத் துளைப்பதற்கும், கைக் கெடியாரங்களிலும் உபயோகிக்கிறார்கள்.



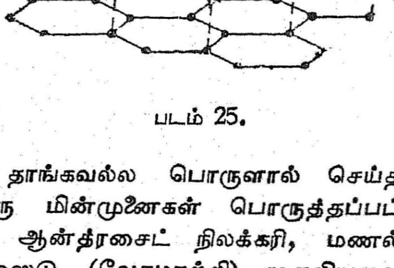
படம் 24.

வைரம் மிக அதிகமான ஒப்பு அடர்த்தியுள்ள புறவேற்றுரு அமிலங்களாலும், காரங்களாலும், பல உப்புகளாலும் தாக்கப்படுவதில்லை. உருகிய சோடியம் கார்பனேட்டுடன் இது கார்பன் மோனாக்ஸைடைத் தருகிறது. காற்றில் 900°-யிலும் ஆக்ஸிஜனில் 700°-யிலும் சாம்பலில்லாமல் வைரம் எரிகிறது. 700° வெப்பநிலையில் வைரமும்,

ஃபுளோரினும் வினைப்பட்டுக் கார்பன் டெட்ரா ஃபுளோரைடு (CF_4) உண்டாகிறது.

கிராஃபைட்டு (Graphite) : இது மிகப் பெரிய தட்டையான வடிவுடைய மூலக்கூறு; காக்கைப் பொன்னைப் (மைகா—mica) போன்று காகிதம் போல உரியும் தன்மையது. இரண்டு அடுக்குகளுக்கும் (layer) இடையே உள்ள தூரம், 3·4A; இவ்விரு அடுக்குகளையும் வான்டர் வால்ஸ் விசைகள் (Van der waal forces) பிணைத்துள்ளன. ஒவ்வோர் அடுக்கிலும் கார்பன் அணுக்கள் படத்தில் காட்டியது போல பென்ஸீன் வளையங்களைப் போல இணைக்கப்பட்டுள்ளன. இங்கு $C-C$ இடைவெளி 1·42A. இரண்டு அடுக்குகளுக்கிடையே உள்ள பிணைப்பு மிக பலவீனமாதலால் மைகாபோல் அடுக்கடுக்காக உரிகிறது. இதன் ஒப்பு அடர்த்தி – 2·22; எனவே, வைரத்தைவிட அடர்த்தி குறைவு. எல்லாவிதக் கார்பனும் இறுதியில் கிராஃபைட்டாக மாறுகின்றன.

கிராஃபைட்டு மிருதுவான சாம்பல் நிறம் கலந்த கருமையுள்ள திண்மம். மங்கலான உலோகப் பொலிவுடையது; சுமாராக மின் சாரத்தையும் வெப்பத்தையும் கடத்துகிறது. அடுத்தடுத்த அடுக்குகள் சரிந்து வழுக்குவதால் இது மிருதுத் தன்மை உடையது; ஆகையால் தான் மின்முனையாகவும் உயவுப் பொருளாகவும் (lubricant) உபயோகப்படுகிறது. இதனால் காகிதத்தில் இழுத்தால், கருப்புக் கோடு உண்டாகும். ஆகையால் இதையும் களிமண்ணையும் கலந்து காகிதத்தில் எழுதும் பென்சில்கள் செய்கிறார்கள். 700° வெப்பநிலையில் தான் இது காற்றில் எரியும்; அதிக வெப்பநிலையில்தான் உருகும். ஆகையால் இதனை உலைகளில் உட்பாகச் சுவராக வெப்பம் தாங்கும் பொருளாகப் பயன்படுத்துகிறார்கள்.



படம் 25.

பெருமளவில் **அச்சீசன்** முறைப்படி (Acheson) கிராஃபைட்டைத் தயாரிக்கிறார்கள். படத்தில் காட்டியபடி வெப்பம் தாங்கவல்ல பொருளால் செய்த தொட்டியின் அடிப்பாகத்தில் இரு மின்முனைகள் பொருத்தப்பட்டிருக்கும். தொட்டியின் உள்ளே ஆன்த்ரசைட் நிலக்கரி, மணல் மற்றும் சிறிதளவு இரும்பு ஆக்ஸைடு (வேகமாற்றி) முதலியவை இருக்கும். இதை மின்சாரத்தால் 3000° வரை 24 மணியிலிருந்து

36 மணி வரை சூடேற்றினால் கிராஃபைட்டு கிடைக்கும். இம்முறையில் சிலிகான் தனிமம் ஆவியாக வெளியேறுகிறது.

படிகவுருவற்ற கார்பன் → கிராஃபைட்டு — 25,000 கலோரிகள். ஆகையால் இது ஒரு வெப்பம் உட்கவர் வினையாதலால் அதிக அளவு வெப்பம் இவ்வினையில் தேவைப்படுகிறது.

கார்பனின் வேதியப் பண்புகள்

மரக்கரி, தேங்காய்ச் சிரட்டைக் கரி, உமிக்கரி போன்றவற்றைக் காற்றுப் புகாத கலங்களில் சூடேற்றினால், இவற்றில் உள்ள காற்று வெளியேறுகிறது. பிறகு இவற்றைக் குளிரவைத்துக் கொதி நீராவியில் செந்நிறமாகும்வரை சூடேற்றினால், மிக நுண்துளைகள் (porous) மலிந்த, வீரியமுள்ள, கிளர்வு பெற்ற (activated) கரி பெறப்படுகிறது. இத்தகைய கிளர்வு பெற்ற கரி வகைகள் மிகுந்த பரப்பளவைப் பெற்றவை. சான்றாக ஒரு கன சென்டி மீடர் கரி 500 சதுர அடி பரப்புள்ளது. இக்கொள்ளளவில் 20 கோடி நுண்துளைகள் உள்ளன. இத்தகைய கார்பன் பல திரவங்களையும், வாயுக்களையும், ஆவிகளையும், நிறங்களையும் உறிஞ்சிக் கவரவல்லது.

அறை வெப்பத்தில் கார்பன் சிறிது வீரியமற்றதாயினும், அதிக வெப்ப நிலைகளில் நன்கு பல பொருள்களுடன் வினைப்படுகிறது. தூய கார்பனைக் கரும்புச் சர்க்கரையில் உள்ள நீரை அடர் H_2SO_4-ஆல் நீக்கிப் பெறலாம்.

$$C_{12}H_{22}O_{11} \rightarrow 12C + 11H_2O$$

கார்பன் ஒரு சிறந்த ஒடுக்கியாக உலோக வியலில் பயனாகிறது.

$$ZnO + C \rightarrow Zn + CO$$

$$Na_2SO_4 + 4C \rightarrow Na_2S + 4CO$$

$$2H_2SO_4 + C \rightarrow 2H_2O + CO_2 + 2SO_2$$

$$BaSO_4 + 4C \rightarrow BaS + 4CO$$

$C + O_2 \rightarrow CO_2 + 94{\cdot}5$ கிலோ கலோரிகள்.

கதிரியக்கமுள்ள C^{14}: இதனுடைய பாதி சிதைவுக் காலம் (half-life period) 5570 ஆண்டுகள். உயிருள்ள தாவரங்களில் உள்ள 10^{13} கார்பன் அணுக்களில் ஒன்று கதிரியக்கமுள்ள C^{14} அணுவாகும். மற்றவை கதிரியக்கமற்ற சாதாரணமான C^{12} ஐசோடோப்பும் C^{13} ஐசோடோப்புமே. காஸ்மிக் கதிர்களால் உண்டாக்கப்படும் நியூட்ரான்

கள் நைட்ரஜன் 14 அணுவைத் தாக்குதலால் கருமாற்றம் (transmutation) பெற்று C^{14} ஐசோடோப்பு உண்டாகிறது :

$$^{14}_{7}N + ^{1}_{0}n \rightarrow ^{14}_{6}C + ^{1}_{1}H$$

கார்பன்—14 ஐசோடோப்பு முறையில் பழம் பொருள்களின் காலத்தைக் கணக்கிடுகிறார்கள். இம்முறையை சிகாகோ பல்கலைக் கழகத்து வேதியியல் பேராசிரியர் லிப்பி (Libby) கண்டுபிடித்தார்.

கார்பன் ஆக்ஸைடுகள்

கார்பன் (a) சப் ஆக்ஸைடு (C_3O_2); (b) மோனாக்ஸைடு (CO); மற்றும் (c) டையாக்ஸைடு (CO_2) என்ற மூன்றுவித ஆக்ஸைடுகளைக் கொடுக்கிறது.

(a) கார்பன் சப் ஆக்ஸைடு : மெலோனிக் அமிலத்தை P_2O_5 வுடன் 300°-ல் வினைப்படுத்தி நீரை அகற்றி C_3O_2-வைப் பெறலாம். இது நிறமற்ற நெடியுடைய வாயு. இதன் அமைப்பு :

$$O=C=C=C=O$$

$$CH_2(COOH)_2 \xrightarrow{\Delta} C_3O_2 + 2H_2O$$

(b) கார்பன் மோனாக்ஸைடு (Carbon monoxide) : கார்பனோ கார்பன் உள்ள பொருளோ குறைந்த அளவு காற்றிலோ ஆக்ஸிஜனிலோ எரியும்பொழுது இவ்வாயு உண்டாகிறது.

தயாரிப்பு : ஃபார்மிக் அமிலத்தில் 100° சூடுள்ள அடர் H_2SO_4-ஐ ஊற்றினால் இவ்வாயு கிடைக்கிறது.

$$H.COOH \rightarrow CO + H_2O$$

அடர் சல்ஃப்பூரிக் அமிலம் ஆக்சாலிக் அமிலம், KCN அல்லது பொட்டாசியம் ஃபெர்ரோ சயனைடு ஆகியவற்றுடன் வினைப்படும்போது இவ்வாயு வெளிவருகிறது.

$$(COOH)_2 \rightarrow H_2O + CO + CO_2$$

$$2KCN + 2H_2SO_4 + 2H_2O \rightarrow K_2SO_4 + (NH_4)_2SO_4 + 2CO\uparrow$$

$$K_4Fe(CN)_6 + 6H_2SO_4 + 6H_2O \rightarrow 2K_2SO_4 + FeSO_4 + 3(NH_4)_2SO_4 + 6CO\uparrow$$

பண்புகள் : கார்பன் மோனாக்ஸைடு நிறமற்ற மணமற்ற நீல நிறச் சுடருடன் எரியும் வாயு ; தொழிற்சாலைகளில் எரிமமாகவும் (fuel)

சிறந்த ஒடுக்கியாகவும் பயனுகிறது; இது எரிந்து CO_2-ஐக் கொடுக்கிறது.

$$C+\frac{1}{2}O_2 \rightarrow CO+26\cdot64 \text{ கி. கலோரி}$$
$$CO+\frac{1}{2}O_2 \rightarrow CO_2+67\cdot75 \text{ கி. கலோரி}$$
$$C+CO_2 \rightarrow 2CO-41 \text{ கி. கலோரி}$$

இவ்வாயு காற்றைவிட இலேசானது; நீரில் மிகச் சிறிதளவே கரையும். மிக நச்சுத் தன்மை உடையது. இரத்தத்தில் உள்ள சிகப்பு நிறமான ஹேமோகுளோபினுடன் இணைந்து நிலையுள்ள கார்பாக்ஸி ஹேமோகுளோபினை (stable carboxy hæmoglobin) உண்டாக்குவதால், இரத்தம் ஆக்ஸிஜனை உறிஞ்ச முடிவதில்லை. இதனுல் உடம்பிலுள்ள செல்கள் ஆக்ஸிஜனில்லாமல் மரணமடைகின்றன. காற்றில் 0·2% அளவு CO மனிதனை அரைமணி நேரத்தில் மயக்கமடையச் செய்கிறது; 3 மணி நேரத்தில் அவன் இறப்பான். மோட்டார்கார் போன்ற கரிம திரவ எரிமங்களைப் பயன்படுத்தும் வாகனங்களிலிருந்து வெளிவரும் கழிவு வாயுக்களில் (exhaust gases) CO காணப்படுகிறது. இவ்வாயுவைச் சுவாசித்தவுடன் தலைவலியும் தலைச்சுற்றலும் உண்டாகிறது. பிறகு மனிதன் மயக்கமடைகிருன்.

கார்பன் மோனுக்ஸைடு ஒரு நிறைவுருச் சேர்மம்போல வினைப்பட்டு ஆக்ஸிஜன், குளோரின், சல்ஃபர், சில உலோகங்களுடன் இணைந்து கூட்டுச் சேர்மங்களைத் தருகிறது.

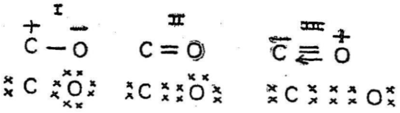
$$Ni+4CO \rightarrow Ni(CO)_4$$
$$CO+Cl_2 \rightarrow COCl_2$$

இவ்வாக்ஸைடு நீருடனும், கார அமிலங்களுடனும் வினைப்படுவதில்லை. ஆனுல், 120° வெப்பநிலையிலும் 4 காற்றழுத்தச் சூழ்நிலையிலும் CO சோடியம் ஹைடிராக்ஸைடுடன் வினைப்பட்டு சோடியம் ஃபார்மேட்டைத் தருகிறது:

$$4NaOH+CO \rightarrow HCOONa$$

இவ்வாயு அமிலம் (HCl) அல்லது அம்மோனியா கலந்துள்ள குப்ரஸ் குளோரைடு கரைசல்களில் உறிஞ்சப்படுகிறது; முறையே $CuCl\,.\,CO\,.\,2H_2O$ மற்றும் $CuCl\,.\,CO\,.\,NH_3$ அணைவுச் சேர்மங்கள் கிடைக்கின்றன. அம்மோனியா கலந்த குப்ரஸ் குளோரைடு கரைசல் நன்கு CO-ஐ உறிஞ்சுவதால் இவ்வினையைப் பயன்படுத்தி வாயுக் கலவைகளில் உள்ள CO-ன் பருமனை அறிந்துகொள்ள முடிகிறது.

அமைப்பு :



கார்பன் மோனுக்ஸைடின் அமைப்பை மேலே காட்டிய மூன்று வாய்பாடுகள் காட்டும். எனினும் III வாய்பாடுதான் மிக ஒத்துள்ளது. இதில் ஆக்ஸிஜன் அணு எலெக்ட்ரான் ஜோடியை வழங்குவதால் நேர் மின்னேற்றமும் கார்பன் அணு பெற்றுக்கொள்வதால் எதிர் மின்னேற்றமும் அடைகிறது. IIஆவது வாய்பாட்டின்படி இதன் அமைப்பு இருந்தால் இதன் முனைப்பு (polarity) அதிகமாய் இருத்தல் வேண்டும்; ஆனால், COவின் முனைப்பு மிகக் குறைந்துள்ளது. மேலும் உலோகக் கார்பனைல் போன்றவைகளில் கார்பன் அணுவில் உள்ள இரண்டு தனித்து உள்ள (lone pair of electrons) உலோக அணுவிற்குக் கொடுக்கப்படுகிறதால் மூன்றுவது வாய்பாடே இதன் அமைப்பைக் குறிக்கிறது.

கண்டறிதல் : இந் நச்சுவாயுவிற்கு நிறமும் மணமும் இல்லை; மிக அபாயமானது. (i) இவ்வாயுவை $PdCl_2$ கரைசலில் தோய்த்த வடிதாளில் காட்டினால், வடிதாள் இளஞ்சிவப்பு, பச்சை அல்லது கறுப்பு நிறம் (CO வாயுவின் அளவிற்குத் தக்கபடி) பெறுகிறது.

$$PdCl_2 + CO + H_2O \rightarrow Pd + 2HCl + CO_2$$

(ii) இவ்வாயுவை 150° வெப்பநிலையில் I_2O_5 மேல் செலுத்தினால் அயோடின் ஆவியாக மாறும். இதை KI கரைசலில் பாய்ச்சி $Na_2S_2O_3$ கரைசலை உபயோகப்படுத்தி, தரமிட்டு CO-ஐ மதிப்பீடு செய்யலாம் :

$$5CO + I_2O_5 \rightarrow 5CO_2 + I_2$$

(iii) இவ்வாயுவை $ZnO + AgMnO_4$ கலவையின் மேல் செலுத்தினால், CO_2 பெறப்படும்.

பயன்கள் : உலை வாயு (producer gas), நீர் வாயு (water gas) போன்ற எரிம வாயுக்களில் (fuel gases) CO கலந்துள்ளது. இவ்வாயுவுடன் ஹைட்ரஜனைப் பல வெப்ப, அழுத்தநிலைகளில் பலவித வேக மாற்றிகளுடன் வினைப்படுத்தினால் பலவிதக் கரிமச் சேர்மங்கள் கிடைக்கின்றன.

(a) $CO + 2H_2 \xrightarrow[300 \text{ atmos.}]{300^\circ} CH_3OH$ (மிதைல் ஆல்கஹால்), இங்கு $ZnO + Cr_2O_3$ வேக மாற்றியாகப் பயனாகிறது.

(b) $CO+H_2$ (Fe, CO, Ni+காரம்+அழுத்தம்) $\xrightarrow{\Delta}$ பெட்ரோலிய ஹைட்ரோ கார்பன்கள் கிடைக்கிறது. செயற்கை முறையில் இவை களைத் தயார் செய்யும் முறையை (Fischer-Iropsch Synthesis) என்பர். இவ்வாயு சிறந்த ஒடுக்கியாக உலோகவியலிலும், நிக்கலைப் பிரித்தெடுக்கவும் பயனாகிறது.

கார்பன் டையாக்ஸைடு
(Carbon dioxide)

மோனாக்ஸைடைப் போலன்றி, இந்நிறமற்ற சிறிது மணமுள்ள வாயு ஜீவராசிகளுக்கு இன்றியமையாதது. இரத்தத்தின் pHஐ சீர்படுத்துவதற்கும் தாவரங்களில் ஒளிச்சேர்க்கையின் மூலம் உணவுப் பொருள்களை நீருடன் வினைப்பட்டு உண்டாக்குவதற்கும் இவ்வாயு மிக அவசியமானது. பிராணிகள் இவ்வாயுவை சுவாசத்தின் மூலம் கழிவுப் பொருளாக வெளிவிடுகின்றன; தாவரங்கள் இவ்வாயுவைப் பயன் படுத்தி, கழிவுப் பொருளாக ஆக்ஸிஜனை வெளியேற்றுவதால் காற்றில் உள்ள CO_2 விகிதம் (0·04%) மாற்றம் அடைவதில்லை. கரிமப் பொருள்கள் காற்றில் எரியும்பொழுதும் சர்க்கரை ஆல்கஹாலாக நொதிக்கும் (ferment) பொழுதும் இவ்வாயு உண்டாகிறது.

பண்புகள் : இவ்வாயு காற்றைவிட $1\frac{1}{2}$ மடங்கு கனமாக உள்ளதால் தீயணைக்க உதவுகிறது. இது நீரில் அதிக அழுத்தநிலையில் மிக அதிக மாகக் கரையும். நீர்க் கரைசலில் பலவீனமான கார்பானிக் அமிலம் (H_2CO_3) உள்ளது. காரங்களுடன் வினைப்பட்டுக் கார்பனேட்டுகளையும் பைகார்பனேட்டுகளையும் கொடுக்கிறது :

$$2NaOH + CO_2 \rightarrow Na_2CO_3 + H_2O$$

$$Na_2CO_3 + H_2O + CO_2 \rightarrow 2NaHCO_3$$

இது நச்சுத் தன்மையற்றது மட்டுமன்றி, சிறிது கிளர்ச்சி ஊட்ட வல்லமை உள்ளதால், பல பானங்களில் (ærated drinks) உபயோகப் படுத்தப்படுகிறது. திண்ம நிலையில் உள்ள கார்பன் டையாக்ஸைடை உலர்ந்த பனிக்கட்டி (dry ice) என்பர். இதைக்கொண்டு பழங்கள், காய்கறிகள், இறைச்சி முதலிய பொருள்களை அழுகிக் கெடாமல் நீண்ட காலம் பாதுகாக்கிறார்கள்.

இதன் அமைப்பு : $\bar{O}-C\equiv\overset{+}{O} \longleftrightarrow O=C=O \longleftrightarrow \overset{+}{O}\equiv C-\bar{O}$

இவ்வாயு காரக் கரைசல்களில் உறிஞ்சப்படும்; எதனாலமைன் ($NH_2-CH_2-CH_2-OH$) இவ்வாயுவை உறிஞ்சும்; உறிஞ்சிய கரைசலைச் சூடேற்றினால், மறுபடியும் வாயு வெளிப்படுத்தப்படும்.

கார்பனேட்டுகளும் பைகார்பனேட்டுகளும் : கார்பானிக் அமிலம் இரண்டு ஹைட்ரஜன் அணுக்களைக் கொண்டது; அவை ஒவ்வொன்றாகப் பிரதியிடப்பட்டு இவ்விருவகை அயனிகளைத் தருகிறது.

$$H_2O + CO_2 \rightleftharpoons H_2CO_3 \rightleftharpoons H^+ + HCO_3^- \rightleftharpoons 2H^+ + CO_3^{-2}$$

பழக்கத்திலுள்ள உலோகக் கார்பனேட்டுகளில் Na^+, K^+, NH_4^+ கார்பனேட்டுகளே நீரில் கரையும்; இக் கரைசல்களில் கார்பனேட்டு அயனி நீராற் பகுக்கப்படுவதால், அவை கார குணமுள்ளவை. Na^+, K^+ கார்பனேட்டுகளை உருக்கினாலும்கூடச் சிதைவுறாது; மற்றவை சிதைந்து உலோக ஆக்ஸைடையும் CO_2வையும் தருகின்றன. எல்லாக் கார்பனேட்டுகளும் பைகார்பனேட்டுகளும் அமிலங்களுடன் வினைப்பட்டு CO_2ஐ வெளிப்படுத்துகிறது.

இவ்விரு அய்னிகளை வேறுபடுத்திக் கண்டறியும் முறைகள் : (i) கார உலோகக் கார்பனேட்டுகள் நீரில் கரையும்; மற்றவை நீரில் கரையா; (ii) கார்பனேட்டு நீர்க் கரைசல்களைச் சூடேற்றினால் சிதைவுறா; ஆனால், பைகார்பனேட்டு நீர்க் கரைசல்களைச் சூடேற்றினால் சிதைவுண்டு CO_2-ஐ வெளியேற்றும். (iii) மக்னீஷியம் சல்ஃபேட்டைச் சேர்த்தால், கார்பனேட்டுக் கரைசலிலிருந்து $MgCO_3$ வீழ்படிவாகக் கிடைக்கும்; ஆனால், பைகார்பனேட்டுக் கரைசலுடன் வீழ்படிவு கிடைக்காது; எனினும், இக் கரைசலைச் சூடேற்றினால் $MgHCO_3$ சிதைவுற்று $MgCO_3$ வீழ்படிவு உண்டாகும்.

பெர்கார்பனேட்டுகள்
(Percarbonates)

இவைகளை ஹைட்ரஜன் பெராக்ஸைடின் பெறுதிகள் (derivatives) எனக் கருதலாம் : (a) பெர்மானோ கார்பானிக் அமிலம் :

```
O—COOH
|
O—H(H₂CO₄);
```

(b) பெர்டைகார்பானிக் அமிலம் :

```
O—COOH
|
O—COOH (H₂C₂O₆)
```

இவ்விரண்டு வகை பெர்கார்பனேட்டுகளும் நிலையற்றவை; கார்பனேட், CO_2, ஆக்ஸிஜன் ஆகச் சிதைவுறும் :

$$2K_2C_2O_6 \rightarrow 2K_2CO_3 + 2CO_2 + O_2$$

இவைகள் சிறந்த ஆக்ஸிஜனேற்றிகள்; இவை KI கரைசலிலிருந்து அயோடினை விலக்குகின்றன.

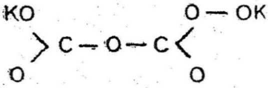
$$K_2C_2O_6 + H_2O \rightarrow K_2CO_3 + CO_2 + H_2O_2$$
$$2KI + H_2O_2 \rightarrow 2KOH + I_2$$

பொட்டாஸியம் பெர்டைகார்பனேட்டு, $K_2C_2O_6$ (Potassium percarbonate): தெவிட்டிய பொட்டாஸியம் கார்பனேட்டுக் கரைசலை $-12°$ வெப்பநிலையில் பிளாட்டினம் நேர் மின் முனையைப் பயன்படுத்தி மின்பகுப்பு முறையில் ஏற்றம்செய்து $K_2C_2O_6$ஐப் பெறுகிறார்கள்.

$$K_2CO_3 \rightarrow K^+ + KCO_3^- \; ; \; 2KCO_3^- \rightarrow K_2C_2O_6 + 2e^-$$

பொட்டாஸியம் பெர்டைகார்பனேட்டு நீலங்கலந்த வெளிரிய திண்மமாக நேர்மின் முனையில் படிகிறது. அறை வெப்பநிலையில் நிலையானது.

மற்றொரு வகை உள்ளமைப்புள்ள பெர்டைகார்பனேட்டைப் பின்வருமாறு தயாரிக்கலாம்: பொட்டாசியம் ஹைடிராக்ஸைடை ஆல்கஹாலில் கரைத்து அதனூடே CO_2 செலுத்தினால்,



என்ற அமைப்புடைய பொட்டாஸியம் பெர்டைகார்பனேட்டு கிடைக்கிறது.

கார்பன் டைசல்ஃபைடு (Carbon disulphide) CS_2: கார்பனையும் சல்ஃபரையும் வினைப்படுத்தி இதைப் பெறலாம். இது நெடியுடைய நிறமற்ற திரவம்; கொதிநிலை $-46{\cdot}3°$; எளிதில் தீப்பற்றி எரியும்.

$$CS_2 + 3O_2 \rightarrow CO_2 + 2SO_2$$

இது சல்பர், வெள்ளைப் பாஸ்பரஸ், அயோடின், ரப்பர், கற்பூரம் மரப் பிசின்கள், கொழுப்புப் பொருள்கள் போன்றவற்றைக் கரைக்கும். இதன் ஆவியை சுவாசித்தாலும் இத் திரவம் சருமத்தின் மேல் பட்டாலும் தீங்கு விளையும். இதன் ஆவியைக் குளோரினுடன் கலந்து சூடேற்றினால் கார்பன் டெட்ரா குளோரைடும், டைசல்பர்டைகுளோரைடும் கிடைக்கிறது.

$$CS_2 + 3Cl_2 \rightarrow CCl_4 + S_2Cl_2$$

இங்கு அயோடின் வினைவேகமாற்றியாகச் செயல்படுகிறது. பெறப்பட்ட இரு பொருள்களின் கொதிநிலைகள் முறையே 97°, மற்றும் 136° ஆக உள்ளதால், பின்னக் காய்ச்சி வடித்தல் முறையில் இவற்றைப் பிரித்தெடுக்கிறார்கள்.

கார்பன் டெட்ராகுளோரைடு (Carbon tetrachloride) CCl_4: இத் திரவம் எளிதில் தீப்பற்றுவிட்டாலும், சருமத்தின் மேல் பட்டால் தீங்கு விளையும். இது எண்ணெ, கொழுப்பு, மெழுகு போன்ற பல கரிமச் சேர்மங்களைக் கரைப்பதால், சுத்தப்படுத்தும் திரவமாக உபயோகமாகிறது.

கார்பனைல் குளோரைடு, $COCl_2$ (Carbonyl chloride): இதை பாஸ்ஜீன் (Phosgene) என்றும் அழைப்பர். CO-ஐயும் குளோரினையும் கிளர்ச்சிபெற்ற கரியுடன் சூடாக்கி வினைப்படுத்தினால் இது உண்டாகிறது.

$$CO+Cl_2 \rightarrow COCl_2$$

இது நிறமற்ற மூச்சைத் திணறவைக்கும் நெடியுடைய நச்சு வாயு. நீரால் பகுக்கப்பட்டுச் சிதையும்:

$$COCl_2+2H_2O \rightarrow H_2CO_3+2HCl$$

இது முன்பு யுத்த காலங்களில் நச்சு வாயுவாகப் பயன்படுத்தப் பட்டது.

கார்பனின்-நைட்ரஜன் சேர்மங்கள்

சயனஜன் (Cyanogen) $(CN)_2$: மெர்க்குரி அல்லது சில்வர் சயனைடுகளை வெப்பச் சிதைவுக்கு உட்படுத்தி சயனஜன் வாயுவைப் பெறலாம்.

$$Hg(CN)_2 \rightarrow Hg+C_2N_2\uparrow$$

இது நிறமற்ற நெடியுடைய நச்சு வாயு. பல வேதிய வினைகளில் ஹாலஜனைப்போலச் செயல்படுவதால் இதை ஒரு **போலி ஹாலஜன்** (pseudo halogen) என்பர். சான்றாக, காரக் கரைசல்களில் குளோரினைப் போல வினைப்பட்டு முறையே சயனைடுகளையும் சயனேட்டு களையும் கொடுக்கிறது;

$$C_2N_2+2KOH \rightarrow KCN+KCNO+H_2O$$
$$Cl_2+2KOH \rightarrow KCl+KClO+H_2O$$

சோடியம் சயனைடைக் கார்பனேட்டுடனும் கார்பனுடனும் நைட்ரஜன் வாயுவில் அதி வெப்பநிலையில் வினைப்படுத்திப் பெறலாம்:

$$Na_2CO_3+4C+N_2 \rightarrow 2NaCN+3CO\uparrow$$

ஹைட்ரோசயனிக் அமிலம், HCN (Hydrocyanic acid) **:** இது 26° கொதிநிலையுடைய எளிதில் ஆவியாகும் திரவம்; வீரியம் குறைந்த அமிலம்; நீரில் வினைப்பட்டு அம்மோனியம் ஃபார்மேட்டைக் கொடுக்கிறது.

$$HCN + 2H_2O \rightarrow H.COONH_4$$

இது எரிந்து CO_2, H_2O, N_2 முதலியவற்றைத் தரும். பொட்டாஸியம் சயனைடுடன் நீர்த்த சல்ஃபூரிக் அமிலத்தை வினைப்படுத்த இவ்வமிலம் கிடைக்கும்.

$$2KCN + H_2SO_4 \rightarrow K_2SO_4 + 2HCN$$

சயனைடுகள்: Na, CN, KCN போன்ற சயனைடுகளைத் தயாரிக்கும் முறைகளையும், பண்புகளையும், பயன்களையும் கார உலோகப் பகுதியில் காண்க.

சயனைடு அணைவுகள் (Cyanide complexes)**:** உலோக சயனைடுகள் பல அணைவு அயனிகளைக் கொடுக்கின்றன. சான்றாக, குப்ரோ சயனைடு $[Cu(CN)_3]^{-2}$, ஆர்ஜென்டோ சயனைடு $[Ag(CN)_2]^{-1}$, ஃபெர்ரோ சயனைடு $[Fe(CN)_6]^{-4}$, ஃபெர்ரி சயனைடு $[Fe(CN)_6]^{-3}$, ஆரிசயனைடு $[Au(CN)_4]^{-}$. இவ்வயனிகளைப்பற்றி இவ்வயனிகளில் உள்ள உலோகப் பகுதியில் பார்க்க.

உலோகக் கார்பனைல்கள்

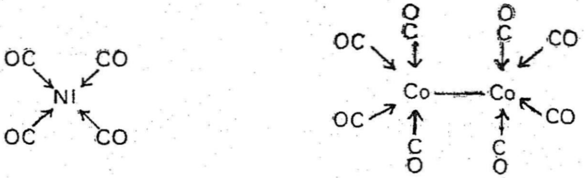
சில உலோகங்களுடன் கார்பன் மோனாக்ஸைடை அதிக வெப்ப, அழுத்த நிலைகளில் வினைப்படுத்தி இவ்வகைச் சேர்மங்களைப் பெறலாம்.

உதாரணம்: $Ni(CO)_4$, $Fe(CO)_5$, $CO_2(CO)_8$

இவைகள் பொதுவாகத் தாழ்ந்த கொதிநிலைகளைக் கொண்டவை; எளிதில் ஆவியாகும் தன்மை பெற்றவை; பல கரிம திரவங்களில் கரையும் இயல்புடையவை. இவைகளை உலோகங்களின் அணைவுச் சேர்மங்கள் (complex compounds) எனலாம்; மேலும் உலோகக் கார்பனைல்களை ஈதல் பிணைப்புள்ள (co-ordinate bond) சேர்மங்கள் எனவும் கருதலாம்.

கார்பன் மோனாக்ஸைடின் உள்ளமைப்பு: அணுக்கருவிற்கு வெளியே கார்பனில் 6, ஆக்ஸிஜனில் 8 எலெக்ட்ரான்கள் முறையே உள்ளன. கார்பன் மோனாக்ஸைடின் அமைப்பை :C: : :O: எனக் குறிக்கலாம். அதாவது $[\overset{-}{C}\equiv\overset{+}{O}]$ இங்குக் கார்பனின்மேல் எதிர் மின்னேற்றமும் ஆக்ஸிஜன்மேல் நேர் மின்னேற்றமும் உடையதாக இருப்பது புலனாகும். ஆனால், சாதாரணமாக கார்பன்–ஆக்ஸிஜன் (C–O)

பிணைப்புகளில் மேற்கண்டதற்கு மாருக, கார்பனில் நேர் மின்னேற்றமும் ஆக்ஸிஜனில் எதிர் மின்னேற்றமுமிருக்கும். ஆக்ஸிஜன், கார்பனைவிட அதிக எதிர்மின் தன்மையுடையது (electro negative). மேலும் கார்பனின் மேலுள்ள இணையா இரு எலெக்ட்ரான்கள் (lone pair of electrons) ஈதல் தன்மை பெற்று, உலோகங்களுடன் இணைந்து ஈதல் பிணைப்பு அணைவுகளைக் கொடுக்கிறது (co-ordinate complexes). இங்குக் கார்பன் எலெக்ட்ரான் ஜோடி வழங்கியாகவும் உலோக அணு வாங்கியாகவும் (electron pair acceptor) செயல்படுகின்றன. சான்ருக,



இங்கு உலோக அணுவிற்கும் கார்பன் அணுவிற்கும் உள்ள பிணைப்பைக் கவனிக்கவும்.

$$\bar{M} \leftarrow C \equiv \overset{+}{O} \rightleftharpoons M = C = O$$

என்று காட்டியபடி இவ்விரண்டு அமைப்புகளும் உடன் இசைவு பெற்றவை (resonance).

மேலும் உலோகக் கார்பனைல்கள் டயா காந்த இயல்புள்ளவை (diamagnetic); எளிதில் வெப்பத்தால் சிதைவுறும் தன்மையுள்ளவை; இவற்றில் உள்ள CO மூலக்கூறை NO, பிரிடின் (pyridine) போன்ற மூலக் கூறுகளாலும் பதிலீடு செய்யலாம்.

நிக்கல் டெட்ரா கார்பனைல் $[Ni(CO)_4]$ நான்முக வடிவுடையது (tetrahedral). நிக்கல் அணுவைச் சுற்றி நான்கு கார்பனைல் தொகுதிகள் அம்மூலக் கூறிற்கு நான்முக வடிவைக் கொடுக்கும்படி அமைந்துள்ளன.

கோபால்ட்டு, மாலிப்டினம் மற்றும் டங்ஸ்டன் கார்பனைல்களில் $[M(CO)_6, M=Cr, Mo, W]$ (CO) தொகுதிகள் எண்முக வடிவானதாக (octahedral) அமைந்துள்ளன. ஆனால், ரீனியம் (Re: அணு எண் -75), கோபால்ட்டு (CO: அணு எண் 27) கார்பனைல்கள் $M_2(CO)_8$. அதாவது $[M(CO)_4]_2$ அமைப்பைப் பெற்றவை. $M(CO)_4$ என்ற அமைப்பில் உலோக அணுவிற்கு அருகில் உள்ள மந்த வாயுவின் எலெக்ட்ரான் அமைப்பிற்கு ஓர் எலெக்ட்ரான் குறைவதால் இரட்டிக்கப்பட்டுள்ள உலோக அணுக்களைப் பெற்றுள்ளது.

லாங்மூர் (Langmuir) என்ற அறிவியல் அறிஞர் ஓர் உலோகக் கார்பனைலில் உள்ள உலோக அணுக்களின் எண்ணிக்கையையும் அவற்றுடன் இணைந்துள்ள (CO) தொகுதிகளின் எண்ணிக்கையையும் பற்றிச் சில பொதுப்பண்டையான கருத்துகளைக் கூறினர்.

'எஃபெக்டிவ் அணு எண் (Effective Atomic Number, $E.A.N$) = அவ்வுலோகத்திற்கு அருகில் ஆவர்த்தன அட்டவணையில் இருக்கும் அடுத்த மந்த வாயுவின் அணு எண் = அவ்வுலோகத்தின் அணு எண் (அதாவது, அதிலுள்ள எலெக்ட்ரான்களின் எண்ணிக்கை) + கார்பன் மோனுக்ஸைடு தொகுதிகளால் வழங்கப்படும் எலெக்ட்ரான்களின் எண்ணிக்கை [அதாவது ஒரு (CO) தொகுதி ஒரு ஜோடி எலெக்ட்ரான்களை உலோக அணுவிற்கு வழங்குகிறது]. ஆனல் $[Rh(CO)_3]_n$ போன்ற கார்பனைல்களில் இப் பொதுப்படைக் கருத்து ஒத்துவருவதில்லை.' இப் பொதுவான லாங்மூர் கருத்தைப் பின்வரும் உதாரணங்களினுல் நிரூபிக்கலாம் :

கார்பனைல்	உலோக அணு எண்	(CO) தொகுதியால் வழங்கப்படும் எலெக்ட்ரான்கள்	$E.A.N.$	அடுத்த மந்த வாயு
$Ni(CO)_4$	28	$2 \times 4 = 8$	$28 + 8 = 36$	Kr
$Fe(CO)_5$	26	$2 \times 5 = 10$	$26 + 10 = 36$	Kr
$Ru(CO)_5$	44	$2 \times 5 = 10$	$44 + 10 = 54$	Xe
$W(CO)_6$	74	$2 \times 6 = 12$	$74 + 12 = 86$	Rn

கோபால்ட்டு (அணு எண் 27), ரீனியம் (அணு எண் 75) போன்ற உலோகங்களின் அணு எண் ஒற்றைப்படையாய் இருப்பதால் (27, 75), இவ்வுலோகங்கள் பின்வரும் இரண்டு உலோக அணுக்கள் உள்ள கார்பனைல்களாகவே காணப்படுகின்றன :

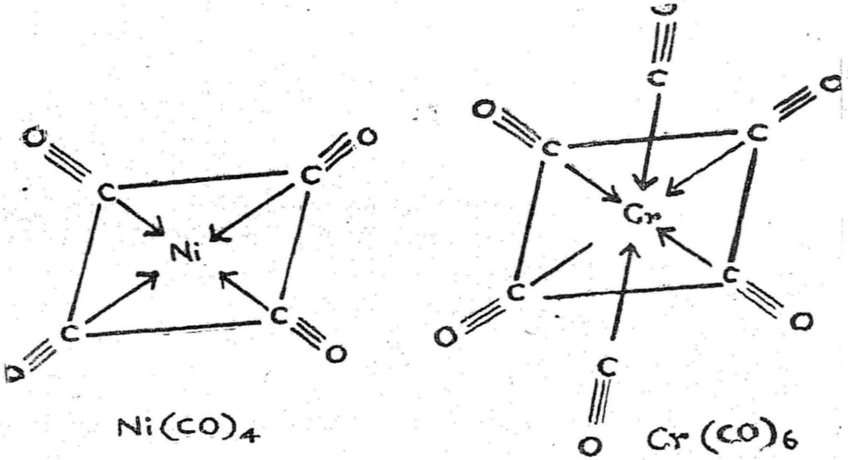
$$[CO(CO)_4]_2 = CO_2(CO)_8\,;\ [Re(CO)_5]_2 = Re_2(CO)_{10}$$

ஆனல், இவ்வகை ஒற்றைப்படை உலோக அணு எண் பெற்ற உலோகங்கள் பின்வரும் ஓர் உலோக அணுவுள்ள கார்பனைல் பெறுதிகளைக் (derivatives) கொடுக்கின்றன :

(a) $[CO(CO)_3(NO)] = 27 + 2 \times 3 + 3 = 36$

(b) $[CO(CO)_4H] \quad = 27 + 2 \times 4 + 1 = 36$

(a) என்பது கோபால்ட்டு நைட்ரோசோ கார்பனைல்; (b) என்பது கோபால்ட்டு கார்பனைல் ஹைட்ரைடு. நிக்கல் டெட்ரா கார்பனைலும் $[Ni(CO)_4]$ கோபால்ட்டு நைட்ரோசில் கார்பனைலும் மிகவும் ஒத்த



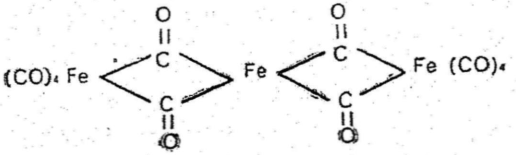
படம் 26.

பண்புகளையும் ஒத்த நான்முகி அமைப்பையும் பெற்றிருப்பதிலிருந்து லாங்மூரின் கொள்கை சரியென்று நிரூபிக்க ஏதுவாகிறது.

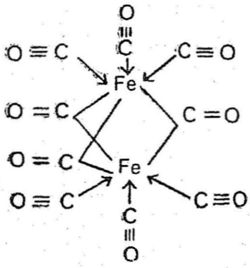
முக்கிய கார்பனைல்களின் அமைப்பு : நிக்கல் டெட்ரா கார்பனைல் நான்முகி வடிவையும் Sp^3 எலெக்ட்ரான் ஆர்பிட்டல் கலப்பையும் (orbital hybridisation), குரோமியம், மாலிப்டினம், டங்ஸ்டன் ஹெக்ஸா கார்பனைல்கள் $[M(CO)_6]$ எண்முக வடிவையும் d^2Sp^3 ஆர்பிட்டல் கலப்பையும், அயர்ன் பென்டா கார்பனைல் $[Fe(CO)_5]$ முப்பட்டை முக்கோண பைபிரமிட் (trigonal bipyramid) வடிவையும் dSp^3 ஆர்பிட்டல் கலப்பையும் பெற்றுள்ளன.

$Ni = 3s^2,\ 3p^6,\ 3d^8,\ 4s^2 + 8$ எலெக்ட்ரான்கள் $4(CO)$ தொகுதிகளிலிருந்து $Ni(CO)_4 = 3s^2,\ 3p^6,\ 3d^{10},\ 4s^2,\ 4p^3$ (அதாவது : $4s,\ 4p^3$ ஆர்பிட்டல் கலப்பு). மேலும் சில சிக்கலான அயர்ன் கார்பனைல்களின் அமைப்புப் பின்வருமாறு :

(a) $Fe_3(CO)_{12}$



(b) $Fe_3(CO)_9$



ஆவர்த்தன அட்டவணையில் உள்ள ஆறு (Cr, Mo, W), ஏழு (Mn, Tc, Re), எட்டு (Fe, Co, Ni, Ru, Rh, Pd, Os, Ir, Pt) தொகுதிகளில் உள்ள இடைநிலை உலோகங்கள் மட்டுமே கார்பனைல் களைக் கொடுக்கின்றன. முதல் தொகுதி கார உலோகங்களும் இரண்டாம் தொகுதி காரமண் உலோகங்களும் வேறுபட்ட குணமுடைய கார்பனைல் சேர்மங்களைக் கொடுக்கின்றன.

(a) ஓர் உலோக அணு உடைய கார்பனைல்கள் (mononuclear carbonyls).

(உ - ம்.): (i) $M(CO)_6 : M = CO, MO, W$ (6ஆவது தொகுதி)

(ii) $M(CO)_5 : M = Fe, Ru, Os$ (8ஆவது தொகுதி)

(iii) $Ni(CO)_4$ (8ஆவது தொகுதி)

இவ்வகைச் சேர்மங்கள் எளிதில் ஆவியாகும் தன்மையன; கரிம கரைப்பான்களில் கரைவன.

(b) பல் உலோக அணு கார்பனைல்கள் (poly nuclear carbonyls).

(உ - ம்.):

$[CO(CO)_4]_2$, $[Re(CO)_5]_2$, $Fe_3(CO)_{12}$, $CO_2(CO)_8$, $CO_4(CO)_{12}$

இவைகள் பல்பகுதி சேர்ம திண்மங்கள் (polymerised solid compounds), இவைகளை ஆவியாக ஆக்கமுடியாது (non-volatile); இவை கரிம கரைப்பான்களில் கரையா.

(c) **கார மற்றும் காரமண் உலோகக் கார்பனைல்கள்:** இவை களை ஹெக்ஸா ஹைடிராக்ஸி பென்சீன் $[C_6(OH)_6]$ அல்லது டைஹை டிராக்ஸி அஸிடிலீன் ($HO-C \equiv C-OH$) ஆகியவைகளின் பெறுதிகள் என்று கருதவேண்டும். இவைகளைத் தயாரிக்கும் முறையைப் பொறுத்து இவற்றின் அமைப்பு இருக்கின்றது.

பொட்டாஸிய உலோகத்தைத் திரவ அம்மோனியாவில் $-50°C$ வெப்பநிலையில் கரைத்து அதனூடே CO-ஐச் செலுத்த $[K_2(CO)_2]$ பொட்டாஸியம் கார்பனைல் கிடைக்கிறது. இது வெடிக்கும் தன்மையுள்ளது; தானுகவே மெதுவாகச் சிதையும்:

$$2K_2(CO)_2 \rightarrow K_2CO_3 + K_2O + 3C$$

பொட்டாஸியம் CO-உடன் 150°-ல் வினைப்பட்டு மற்ருெருவித $[C_6(OK)_6]$ கார்பனைல்களைக் கொடுக்கிறது.

தயாரிக்கும் முறைகள்

I. சிலவகை உலோகத் துகள்களை கார்பன் மோனுக்ஸைடுடன் குறைந்த அல்லது அதிக வெப்பநிலையிலும் அதிக அழுத்த சூழ்நிலையிலும் வினைப்படுத்த உலோகக் கார்பனைல்களைப் பெறலாம்.

$$Ni + 4CO \xrightarrow{30°} Ni(CO)_4$$

$$Fe + 5CO \xrightarrow[\text{80—100 காற்றழுத்தம்}]{180°} Fe(CO)_5$$

இங்கு ஆக்ஸிஜன் வாயு வினையைப் பாதிக்கும்; ஆனுல், கந்தகம் இவ் வினையைத் துரிதப்படுத்தும்.

II. உலோகச் சேர்மம் + CO + வினை வேகமாற்றி → உலோகக் கார்பனைல்.

உதாரணம்: $RuI_3 + 2CO \xrightarrow{Ag} Ru(CO)_2I_3 \xrightarrow{3\,Ag} Ru(CO)_5$

III. கிரிக்னுர்டு முறை (Grignard method): பினைல் மக்னீசியம் புரோமைடை உலர்ந்த ஈத்தரில் கரைத்து நீரிலாச் சில உலோக ஹாலைடுகளுடனும் ($CrCl_3$, $MOCl_5$, WCl_6) கார்பன் மோனுக்ஸைடுடனும் வினைப்படுத்தி, பெறப்படும் சேர்மத்துடன் நீர்த்த HCl-ஐச் சேர்த்து $M(CO)_6$ ($M = Cr$, Mo, W) போன்ற ஹெக்ஸா கார்பனைல்களைப் பெறுகிருர்கள்.

நிக்கல் டெட்ரா கார்பனைல், $Ni(CO)_4$ (Nickel tetracarbonyl): இது நிறமற்ற 43° கொதிநிலையுடைய திரவம். நான்முக வடிவுடையது; மிக நச்சுத் தன்மையுள்ளது; சூடேற்றினுல் திடீரென வெடிக்கும்; பிரிடீனுடன் வினைப்பட்டு $Ni(CO)_3 \cdot C_5H_5N$, $Ni(CO)_2 \cdot (C_5H_5N)_2$ போன்ற சேர்மங்களைக் கொடுக்கிறது. இது நிக்கலைப் பிரித்தெடுக்கும் மாண்டு முறையில் பயன்படுத்தப்படுகிறது.

அயர்ன் பென்டா கார்பனைல், $Fe(CO)_5$ (Iron pentacarbonyl): இது 105° வெப்பநிலையில் கொதிக்கும் எண்ணெய்

போன்ற திரவம்; தானாகவே காற்றில் தீப்பற்றி எரியும். துகளாய் உள்ள இரும்புடன் சுமார் 200°-லும் 200 காற்றழுத்த நிலையும் CO-உடன் வினைப்படுத்தி இச் சேர்மம் தயாரிக்கப்படுகிறது. இது ட்ரைகோனல் பைபிரமிட் (trigonal bipyramid) வடிவுடையது.

$$2Fe(CO)_5 \xrightarrow{\text{ஒளி}} Fe_2(CO)_9 + CO$$

↓ ஹாலஜன் (ஆரஞ்சு நிறப் படிகங்கள்)

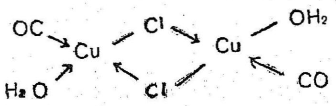
$$Fe(CO)_4X_2$$

அயர்ன் பென்டா கார்பனிலை வெப்பச் சிதைவுக்கு உட்படுத்தி மிகத் தூய்மையான இரும்பைப் பெறுகிறார்கள்.

உலோகக் கார்பனிலின் பெறுதிகளின் உதாரணங்கள் பின் வருமாறு:

(a) $H_2Fe(CO)_4$: அயர்ன் கார்பனில் ஹைடிரைடு.

(b) $CuCl.CO.H_2O$: க்யூப்ரஸ் குளோரைடு கார்பனில் நீரேறி.



(c) $CO(NO)(CO)_3$: கோபால்ட்டு நைட்ரோசல் கார்பனில்.

17. சிலிகன்

(Silicon)

தோற்றம் : ஆக்ஸிஜனுக்கு அடுத்தபடியாக பூமியின் மேலோட்டில் மிக அதிகமாகக் (26%) காணப்படும் தனிமம் சிலிகன். ஜீவராசிகளில் கார்பன் எவ்வளவு முக்கியத்துவம் வாய்ந்ததோ அவ்வளவு முக்கியத்துவம் சிலிகன் கனிம உலகில் வகிக்கிறது. கனிம உலகில் சிலிகன், ஆக்ஸிஜன் மற்றும் உலோகங்கள் (*Mg*, *Al*, *K*, *Fe*, *Na*, *Ca*) இணைந்த சிலிகேட்டுச் சேர்மங்களாக எங்கணும் பரவியுள்ளது.

ஆர்தோகிலேஸ் ஃபெல்ஸ்பார் (orthoclase feldspar): K_2O, Al_2O_3, $6SiO_2$.

கல்நார் (asbestos): $CaMg(SiO_3)_4$

டால்க் (மாக்கல், soapstone): $MgH_2(SiO_3)_4$

வெண் களிமண் (கயோலின், Kaolin or China clay): $Al_2O_3 . 5SiO_2 . 2H_2O$

பூமியின் மேலோட்டில் சிலிகன், கல், மண், பாறை முதலியவற்றில் பரவலாக நிலவியிருக்கிறது. தாவரங்கள் (புல், மூங்கில், புகையிலை) பறவையின் இறக்கைகள், கடலின் அடியில் டையாடம் (diatom) என்பன போன்ற பல பொருள்களில் இத் தனிமம் உள்ளது.

கார்பனை சிலிகன் பல பண்புகளில் ஒத்துள்ளது; எனினும், $Si-O$ பிணைப்புகள், $S-H$ மற்றும் $Si-Si$ பிணைப்புகளைக் காட்டிலும் மிக முக்கியமானது; நிலையுள்ளவை. சிலிகனும் ஆக்ஸிஜனும் பிணைந்துள்ள உலோக சிலிகேட்டுகளும், சிலிகன் டையாக்ஸைடும் (SiO_2) மிக மிக முக்கியத்துவம் வாய்ந்தவை. ஆனால், கார்பனில் $C-H$ பிணைப்புகள் உள்ள ஹைடிரோ கார்பன் சேர்மங்களும் மிக முக்கியமானவை. கார்பனைப் போன்று சிலிகன் இரட்டைப் பிணைப்

பையும் (double bond) முப்பிணைப்பையும் (triple bond) கொடுப்ப தில்லை. ஆகையால், $Si-O-Si$ இணைப்புகள் சிலிகன் வேதியியலில் அதிகமாக இடம் பெறுகின்றன. கார்பன் ஆக்ஸிஜனுடன் இணையும் போது $>C=O$ போன்ற இரட்டைப் பிணைப்புகளையே பெரிதும் தருகின்றது.

சிலிகனைத் தயாரித்தல்: தூய நிலையில் இத் தனிமத்தைத் தயாரிப்பது வெகு சிரமமானது. சிறந்த ஆக்ஸிஜன் ஒடுக்கியாகச் செயல்படுவதால் (கார்பனுடைய குடும்பத்தைச் சேர்ந்ததல்லவா?) ஃபெர்ரோ சிலிகன் என்ற கார்பன், சிலிகன், இரும்புக் கலவையை (ferrosilicon) எஃகு தயாரிக்கும்போது உபயோகிக்கிறார்கள். மணல் (SiO_2), இரும்பு ஆக்ஸைடுகள் மற்றும் சுட்ட கரி முதலியவற்றைச் சூடேற்றி வினைப்படுத்தி ஃபெர்ரோசிலிகனைப் பெறுகிறார்கள். இது தூயதாய் இருக்கவேண்டிய அவசியம் இல்லை. உலோகவியலில் ஒடுக்கியாகச் செயலாற்ற மாசுள்ள ஃபெர்ரோசிலிகனே போதும்.

SiO_2-ஐயோ அல்லது சிலிகன் டெட்ரா குளோரைடையோ Al, Mg அல்லது கார்பன் முதலிய ஒடுக்கிகளில் ஒன்றுடன் வினைப்படுத்திச் சிலிகனைப் பெறலாம்.

$$SiO_2+2Mg \rightarrow 2MgO+Si$$

MgO-ஐயும் SiO_2-வையும் சிலிகனிலிருந்து நீக்க, இவற்றை முறையே HCl, H_2SiF_6 அமிலங்களுடன் வினைப்படுத்தவேண்டும். தூய நிலையில் உள்ள சிலிகனைப் பெற பொட்டாஸியம் ஃபுளுவோ சிலிகேட்டை அலுமினியத்துடன் வினைப்படுத்தவேண்டும்.

$$3K_2SiF_6+4Al \rightarrow 3Si+2K_2AlF_5+2KAlF_4$$

பண்புகள்: இவ்வுலோகம் படிகவடிவத்திலும் படிகவடிவற்ற நிலையிலும் புறவேற்றுருக்களில் உள்ளன. எக்ஸ் கதிர்களை உபயோகித்து செய்த ஆராய்ச்சியின் பயனாக ஆரஞ்சு பழுப்பு நிறமுள்ள படிக உருவற்ற சிலிகனும் சாம்பல் நிறமுடைய படிக உருவுள்ள சிலிகனும் எண்முகப் படிக வடிவுடையன என்றும் முன்னது பின்னதைவிட மிகச் சிறிய படிகங்களால் ஆனது என்றும் தெரியவருகிறது. ஆகையால், படிக வுருவற்ற சிலிகன் (amorphous silicon) என்பது மெய்யன்று

சிலிகன் ஃபுளோரினுடன் அறை வெப்பநிலையில் வினைப்படும்; 500° சூட்டில் ஆக்ஸிஜன், சல்ஃபர், குளோரின் முதலியவற்றுடன் இணைகிறது.

$$Si+2X_2 \rightarrow SiX_4 \quad (X=F, Cl, Br, I)$$

$$Si + 2S \xrightarrow{600^\circ} SiS_2$$

$$3Si + 2N_2 \xrightarrow{1000^\circ} Si_3N_4$$

$$Si + C \xrightarrow{2000^\circ} SiC$$

கார்பனின் ஹாலைடுகளைப்போலில்லாமல் சிலிகன் ஹாலைடுகள் நீராற் பகுக்கப்படுகின்றன.

$$SiX_4 + 4H_2O \rightarrow Si(OH)_4 + 4HF$$

$$Si(OH)_4 = H_4SiO_4 \rightarrow SiO_2 \downarrow + 2H_2O$$

சிலிகன் காரக் கரைசலுடன் வினைப்பட்டு ஹைட்ரஜனை வெளியேற்றுகிறது.

$$Si + 2NaOH + H_2O \rightarrow Na_2SiO_3 + 2H_2 \uparrow$$

இத் தனிமத்தை சோடியம் கார்பனேட்டுடன் சேர்த்து உருக்கினுல், சோடியம் ஆர்தோசிலிகேட்டு கிடைக்கிறது.

$$2Na_2CO_3 + Si \rightarrow Na_2SiO_4 + 2CO \uparrow$$

சிலிகன் HCl, H_2SO_4 போன்ற அமிலங்களுடன் வினைப்படுவதில்லை; எனினும், $(HNO_3 + HF)$ கலவையில் கரைந்து SiF_4-ஐக் கொடுக்கிறது.

$$3Si + 4HNO_3 + 12HF \rightarrow 3SiF_4 + 4NO \uparrow + 8H_2O$$

இரும்பு, சிங்க், மாங்கனீஸ் போன்ற உருகிய உலோகங்களுடன் சிறிதளவு சிலிகனைச் சேர்த்தால், அவ்வுலோகம் கடினத்தன்மை பெறுகிறது. MgO-ஐ ஃபெர்ரோசிலிகனுல் பிட்ஜியன் முறையில் ஒடுக்கி (Pidgeon process) மெக்னீசிய உலோகத்தை வாணிப முறையில் தயாரிக்கிருர்கள்.

பயன்கள் : ஃபெர்ரோசிலிகனை எஃகு தயாரிக்கும்போது ஆக்ஸிஜன் நீக்கியாக உபயோகிக்கிருர்கள். சுமார் 15% சிலிகன் கலந்த இரும்பு உலோகக்கலவை அமிலங்களால் அரிக்கப்படுவதில்லை. இக் கலவைகளை டூர் அயர்ன் (Dur iron) என்றும் டான்ட் அயர்ன் (Tant iron) என்றும் அழைப்பர். 5% சிலிகன் கலந்த இரும்பு மிருதுவானது; காந்த இயல்புள்ளது; இதைக் காந்தங்கள், டிரான்ஸ்ஃபார்மர்கள் செய்யப் பயன்படுத்துகிருர்கள். மிகத்தூய சிலிகன் டிரான்சிஸ்டர்களில் செயல்படுகிறது.

சிலிகனின் சேர்மங்கள்

சிலிகன் ஹைடிரைடுகள் (Hydrides of silicon) : கார்பனைப் போலவே சிலிகனும் ஹைடிரைடுகளைக் கொடுக்கிறது. ஆனுல், ஆறு

சிலிகன் ஹைடிரைடுகளே உள்ளன. இவற்றின் பொது வாய்பாடு: Si_nH_{2n+2} ($n=1$இல் இருந்து 6 வரை). கார்பனின் நிறைவுள்ள ஹைடிரோகார்பன்களின் பொது வாய்பாடுகளை இவை ஒத்துள்ளன.

SiH_4 — சிலிகோ மீதேன், சிலிகன் டெட்ராஹைடிரைடு, மானோசிலேன்; Si_2H_6 — சிலிகோ ஈதேன், டைசிலேன் (Disilane)

$$2Mg+Si \rightarrow Mg_2Si \text{ மெக்னீஸியம் சிலிஸைடு}$$

$$Mg_2Si+4HCl \rightarrow 2MgCl_2+SiH_4$$

$$2Mg_2Si+8HCl \rightarrow 4MgCl_2+Si_2H_6+H_2$$

மெக்னீஸிய சிலிஸைடுடன் HCl-ஐக் காற்றுப்படாத நிலையில் வினைப்படுத்தினால், ஆறுவகை சிலிகன் ஹைடிரைடுகளின் கலவை கிடைக்கிறது; இக் கலவையைத் திரவநிலையிலுள்ள காற்றால் குளிர்வித்து பின்னக் காய்ச்சி வடித்தல்மூலம் தனித்தனியான சிலிகன் ஹைடிரைடுகளைப் பெறலாம்.

ஹைடிரோ கார்பன்களைப் போலல்லாது, சிலிகன் ஹைடிரைடுகள் வீரியமுள்ளவை; நிலையில்லாதவை; ஆக்ஸிஜன், நீர் முதலியவற்றுடன் வினைப்பட்டு SiO_2-வைத் தருகின்றன.

$$SiH_4+2[O_2] \rightarrow SiO_2+2H_2O+308 \text{ கி. காலரிகள்.}$$

மானோசிலேனும் டைசிலேனும் நிறமற்ற வாயுக்கள். மற்றவை திரவங்கள். இவை தீப்பற்றி எரியும் தன்மையன; இவ் வினையில் அதிக வெப்பம் வெளிப்படுகிறது.

$$SiH_4+2H_2O \rightarrow SiO_2+4H_2\uparrow$$

$$SiH_4+2Cl_2 \rightarrow 4HCl+Si$$

$$SiH_4+2NaOH+H_2O \rightarrow Na_2SiO_3+4H_2\uparrow$$

மானோசிலேன், டைசிலேன் போன்றவைகளைத் தூயநிலையில் பெறமுறையே $SiCl_4$-யும் Si_2Cl_6-யும் லித்தியம் அலுமினிய ஹைடிரைடுடன் உலர்ந்த ஈதர் திரவத்தில் காற்றுப்புகாத சூழ்நிலையில் ஒடுக்கிப் பெறவேண்டும்.

$$LiAlH_4+SiCl_4 \rightarrow SiH_4\uparrow+LiCl+AlCl_3$$

கால்ஸியம் சிலிஸைடுடன் HCl-ஐ வினைப்படுத்தி சிலிகோ அஸிடிலீனைப் (silico acetylene) பெறலாம்.

$$CaSi_2+2HCl \rightarrow CaCl_2+Si_2H_2 \text{ (சிலிகோ அஸிடிலீன்)}$$

$$CaC_2+2H.OH \rightarrow Ca(OH)_2+C_2H_2 \text{ (அஸிடிலீன்)}$$

பண்புகளைக் குறித்து நோக்கும்போது அஸிடிலீனுக்கும் சிலிகோ அஸிடிலீனுக்கும் (அமைப்பைத் தவிர) ஒற்றுமையே கிடையாது.

மானோசிலேன் ஹைட்ரஜன் ஹாலைடுகளுடன் படிப்படியாக வினைப்பட்டு முடிவில் SiX_4-ஐயும் ஹைட்ரஜனையும் கொடுக்கிறது. இங்கு நீரற்ற AlX_3 வேகமாற்றியாகச் செயல்படுகிறது.

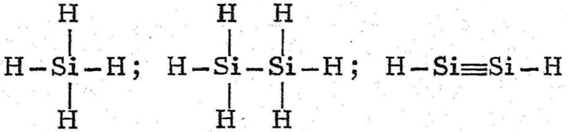
$SiH_4 + HBr \rightarrow SiH_3Br + H_2$ (மானோபுரோமோசிலேன்)

$SiH_3Br + HBr \rightarrow SiH_2Br_2 + H_2$ (டைபுரோமோசிலேன்)

$SiH_2Br_2 + HBr \rightarrow SiHBr_3 + H_2$ (சிலிகோபுரோமோபார்ம்)

$SiHBr_3 + HBr \rightarrow SiBr_4 + H_2$ (சிலிகன் டெட்ரா புரோமைடு)

இவற்றின் அமைப்புகள் கார்பன் சேர்மங்கள் போன்றவை.



சிலிகன் ஹைடிரைடுகள் வீரியமுள்ள ஆக்ஸிஜன் ஒடுக்கிகள்; இவைகள் ஃபெரிக் உப்புகளையும் பொட்டாஸியம் பெர்மாங்கனேட்டையும் ஒடுக்குகின்றன.

சிலிகன் டெட்ராஃபுளுரைடு, SiF_4 **(Silicon tetrafluoride):** சிலிகனும் ஃபுளோரினும் வெகு எளிதில் நேரே வினைப்பட்டு இச் சேர்மத்தைத் தருகின்றன. மணல் (SiO_2), ஃபுளுவோஸ்பார் (fluospar, CaF_2) மற்றும் அடர் சல்ஃபூரிக் அமிலமும் வினைப்பட்டு SiF_4-ஐ வெளியேற்றும்.

$$CaF_2 + H_2SO_4 \rightarrow CaSO_4 + 2HF$$
$$SiO_2 + 4HF \rightarrow SiF_4 + 2H_2O$$

இத் தூய வாயுவை பேரியம் ஃபுளுவோசிலிகேட்டைச் சூடுபடுத்திப் பெறலாம்: $BaSiF_6 \rightarrow BaF_2 + SiF_4$.

இது நிறமற்ற நெடியுடைய வாயு; ஈரக்காற்றில் அடர்த்தியான வெண்புகையைத் தருகிறது; நிலையான வாயு; ஆனால், ஈரக்காற்றிலும் நீருடனும் வினைப்பட்டு முதலில் SiO_2யும் பின்பு ஃபுளுவோசிலிசிக் அமிலத்தையும் தருகிறது:

$$SiF_4 + 2H_2O \rightarrow SiO_2 + 4HF; \quad SiF_4 + 2HF \rightarrow H_2SiF_6$$

HF கண்ணாடியைத் தாக்கும்போது, SiF_4 உண்டாகிறது:

$$[Na_2O, \ CaO, \ nSiO_2] + 6HF \rightarrow CaF_2 + SiF_4 + 3H_2O$$

கண்ணாடி (glass)

ஃபுளுவோசிலிசிக் அமிலம், H_2SiF_6 (Fluosilicic acid): HF-ம் SiF_4-ம் இணைந்து இவ்வமிலத்தைக் கொடுக்கிறது. மேலும் SiF_4 வாயு நீருடன் வினைப்பட்டு இவ்வமிலத்தைக் கொடுக்கிறது:

$$3SiF_4+2H_2O \rightarrow SiO_2+2H_2SiF_6$$

கீழே கொடுக்கப்பட்டிருக்கும் வினைகளை நிகழ்த்தியும் H_2SiF_6-ஐப் பெறுகிறார்கள்:

$$H_4SiO_4+6HF \rightarrow H_2SiF_6+4H_2O$$
$$BaSiF_6+H_2SO_4 \rightarrow H_2SiF_6+BaSO_4 \downarrow$$
$$3CaF_2+SiO_2+3H_2SO_4 \rightarrow 3CaSO_4+H_2SiF_6+2H_2O$$

இவ்வமிலம் நீர்க் கரைசலில்தான் பெறப்பட்டுள்ளது; நீரை நீக்கினால் SiF_4 மற்றும் $2HF$ ஆகச் சிதைகிறது. தூய அமிலம் (HF-ஐப் போல) கண்ணாடியை அரிக்காது. காரங்களுடன் நடுநிலைப் படுத்தினால் இவ்வமிலம் ஃபுளுவோசிலிகேட்டுகளைக் கொடுக்கிறது:

$$H_2SiF_6+2NaOH \rightarrow Na_2SiF_6+2H_2O$$

பேரியம் மற்றும் பொட்டாஸியம் ஃபுளுவோசிலிகேட்டுகள் நீரில் கரையும்; மற்ற உலோக ஃபுளுவோசிலிகேட்டுகள் நீரில் கரையா. இவ்வமிலம் ஒரு தொற்று நீக்கி (disinfectant); நச்சுக் கொல்லி (antiseptic); இது ஒரு வீரிய அமிலம்.

சிலிகன் டெட்ராகுளோரைடு, $SiCl_4$ (Silicon tetrachloride): சிலிகனையோ அல்லது சிலிகன் டையாக்ஸைடு மற்றும் கார்பன் கலவை யையோ சூடேற்றி உலர்ந்த குளோரின் வாயுவுடன் வினைப்படுத்த இச் சேர்மம் கிடைக்கிறது.

$$Si+2Cl_2 \rightarrow SiCl_4; \quad SiO_2+2C+2Cl_2 \rightarrow SiCl_4+2CO$$

இவ் வினைகளில் கிடைக்கும் ஆவியைக் குளிர்வித்து, $SiCl_4$ திரவத் தைப் பெறலாம். இதன் கொதிநிலை 57·6°; இது நீர்ப்பகுக்கைக்கு உட்படுகிறது.

$$SiCl_4+2H_2O \rightarrow SiO_2+4HCl$$
$$3SiCl_4+Si \rightarrow 2Si_2Cl_6 \quad \text{(சிலிகோ குளோரஃபாரம்)}$$

சிலிகன் கார்பைடு, SiC (Silicon carbide): சாணைக்கல் தயாரிக்கப் பயன்படும் இச் சேர்மத்தைக் கார்போராண்டம் (Carborandum) என்றும் அழைப்பர். சென்னையில் இந்தச் சேர்மத்தை Carborandum Universal Ltd. என்ற நிறுவனம் உற்பத்தி செய்கிறது. (i) 60% தூய வெள்ளை மணல் (SiO_2) அல்லது குவார்ட்ஸ்

(quartz); (ii) 40% சுட்டகரி; (iii) சிறிது $NaCl$; (iv) சிறிதளவு மரத்தூள் (saw dust). மின்னுலையில் இந்த நான்கு பொருள்களையும் கலந்து 2200° வெப்பநிலையில் 36 மணி நேரம் சூடேற்றிப் பிறகு 24 மணி நேரம் குளிர்விக்கப்படுகிறது.

$$SiO_2 + 3C \rightarrow SiC + 2CO \uparrow$$

இங்கு கிராப்ஃபைட்டு மின்முனைகளின் மூலம் மின்சாரம் செலுத்தப் படுகிறது. கிடைக்கப்பட்ட கருநீல நீறமுள்ள SiC படிகங்களைப் பொடி செய்து, நீர்த்த சல்ஃபூரிக் அமிலத்துடன் வினைப்படுத்தினால் Fe, Al, சல்பைடு, பாஸ்பைடு முதலிய மாசுகள் நீக்கப்படுகின்றன; பிறகு படிகங்களை நீர்த்த சோடியம் ஹைடிராக்ஸைடு கரைசலால் கழுவு கிறார்கள்; இறுதியில் படிகங்களை நீரால் கழுவிச் சுத்தம் செய்கிறார்கள். இந்தப் படிகங்களைத் தூள் செய்து களிமண்ணுடனும், சோடியம் சிலி கேட்டுடனும், ஒரு பிணைப்புப் பொருளுடனும் (binder) சேர்த்துப் பிசைந்து சாணைக்கற்களைப் போன்ற வடிவங்கள் செய்து சூளைகளில் சுட்டு, கத்தி, கத்தரி, அறுவாள்முனை போன்றவைகளைக் கூர் செய்யப் பயனாகும் சாணைக் கற்களைச் செய்கிறார்கள்.

இது தூய நிலையில் நிறமற்றதாயினும் வாணிப ரீதியில் தயாரிக்கும் பொழுது கருநீல நிறமுடையது; வைரத்தின் அமைப்பு கொண்டது. கார்பன் அணுவும் சிலிகன் அணுவும் மாறி மாறி நான்முகி வடிவத்தில் உள்ளது. ஆகவே, வைரத்தைப்போலவே (வைரத்திற்கு அடுத்தபடி யாக) மிகக் கடினமாய் உள்ளது. உயர்ந்த வெப்பநிலையிலும் இது உருகாது; நொறுங்காது; எனவே, இதை வெப்பம் தாங்கும் தீக் கற்களில் பயன்படுத்துகிறார்கள். இது நிலையுள்ள பொருள். 2000° வெப்பநிலைக்கு மேல் சூடேற்றினால் தனிமங்களாகச் சிதைவுறும். இது குளோரினுடன் வினைப்படும். காரங்களுடனும் அமிலங்களுடனும் வினைப்படுவதில்லை. ஆனால், $NaOH$ உடன் SiC ஐயும் ஆக்ஸிஜ னேற்றியையும் வினைப்படுத்தினால் இது சிதைவுறும்.

$$SiC + 2Cl_2 \rightarrow SiCl_4 + C$$

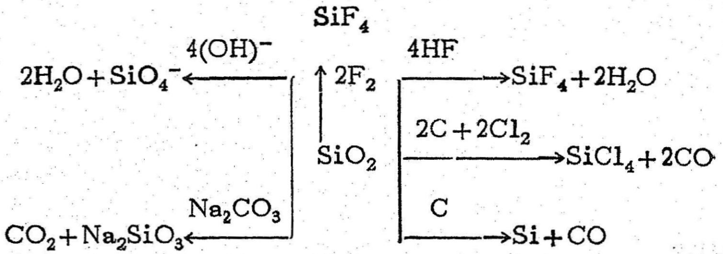
$$SiC + 4NaOH + 2[O_2] \rightarrow Na_2SiO_3 + Na_2CO_3 + 2H_2O$$

சாணைக் கற்களிலும் (grinding wheels), பட்டைச் சீலைகளிலும் (abrasive papers) இதை உராய் பொருளாகவும் மெருகிடும் பொரு ளாகவும் பயன்படுத்துகிறார்கள். மரம், உலோகம் முதலியவற்றால் செய்த சாமான்களைச் சீராக்கி மெருகிட இது உதவுகிறது. உலைகளின் உட்புறங்களில் வெப்பந் தாங்கும் உட்சுவர்ப் பொருளாகச் செயல் படுகிறது. மிதியடிகள் (foot wear), உலோக பாகங்கள் ஆகிய வற்றைச் சீராக்கவும் தேய்த்துச் சரிசெய்யவும் இது பயனாகிறது.

சிலிகன் டையாக்ஸைடு, SiO_2 **(Silicon dioxide) :** இது சிலிகனின் முக்கியமான நிலையான சேர்மம். இயற்கையில் இது குவார்ட்ஸ் (quartz), டிரை டைனமட்டு, கிரிஸ்டோபலேட்டு என்ற படிகவுருவங்களில் காணப்படுகிறது. **கீசல்கர்** (Kieselguhur) என்பது மிக நுண்ணிய டையாடம் (diatom) என்ற ஜீவராசிகளின் எலும்புக்கூடு. இது SiO_2ஆல் ஆனது. தூய நிலையில் உள்ள சிலிகன் டையாக்ஸைடு (சிலிகா என்றும் இதை அழைப்பர்) வெள்ளை நிறமுள்ளது. சோடியம் சிலிகேட்டை HCl உடன் கொதிக்கவைத்தும் $SiCl_4$-ஐ நீராற் பகுத்தும் இதைத் தயாரிக்கலாம்.

$$Na_2SiO_3 + 2HCl \rightarrow 2NaCl + H_2O + SiO_2 \downarrow$$
$$SiF_4 + 2H_2O \rightarrow SiO_2 + 4HF$$

பண்புகள் : சிலிகா மந்த குணமுடையது; எளிதில் வினைப்படாது; இது நீரில் கரையாத திண்மம்; HF தவிர மற்ற அமிலங்களில் கரையாது; கொதிக்கும் $NaOH$ கரைசலில் கரைந்து சிலிகேட்டுகளைக் கொடுக்கும்; மற்ற வினைகளைக் கீழே காணலாம் :



பயன்கள் : சிலிகா (அல்லது மணல்) கண்ணாடி, சிமென்டு, வெப்பம் தாங்கவல்ல தீக்கற்கள் (refractory bricks), கட்டட வேலை, பீங்கான் முதலியவைகளில் பயன்படுகிறது.

சிலிசிக் அமிலங்கள் (Silicic acids) : ஆர்தோ சிலிசிக் அமிலம் $Si(OH)_4$ நிலையற்றது; இது நீரையகற்றி சிலிகாவாகச் சிதைகிறது.

ஆர்தோ சிலிசிக் அமிலம் : $Si(OH)_4$, H_4SiO_4, $SiO_2.2H_2O$

மெட்டா சிலிசிக் அமிலம் : $H_4SiO_4 - H_2O = H_2SiO_3 = SiO_2.H_2O$

டை சிலிசிக் அமிலம் : $2H_4SiO_4 - H_2O = H_6Si_2O_7$, $2SiO_2.3H_2O$

டிரை சிலிசிக் அமிலம் : $3H_4SiO_4 - 4H_2O = H_4Si_3O_8$, $3SiO_2.2H_2O$

ஆர்தோ சிலிசிக் அமிலத்தை SiF_4-ஐ நீருடன் வினைப்படுத்தி கோழைத் தன்மையுள்ள வீழ்படிவாகப் பெறலாம். இது ஒரு வெண் பொடி; காற்றில் நீரை இழந்துவிடுகிறது.

$$3SiF_4 + 4H_2O \rightarrow 2H_2SiF_6 + H_4SiO_4 \downarrow$$

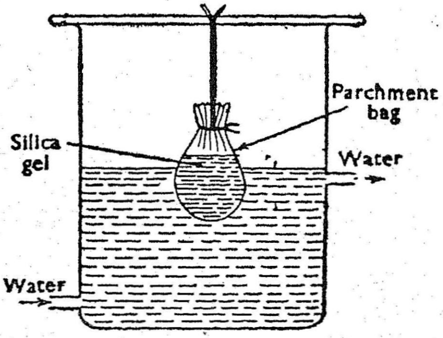
மெட்டா சிலிசிக் அமிலத்தைப் பெற சோடியம் சிலிகேட்டுக் கரைசலுடன் HCl-ஐச் சேர்க்க வேண்டும்.

$$Na_2SiO_3+2HCl \rightarrow 2NaCl+H_2SiO_3\downarrow$$

சோடியம் சிலிகேட்டுக் கரைசலில் CO_2-ஐச் செலுத்தினாலும் இவ் வமிலம் கிடைக்கும்.

$$Na_2SiO_3+CO_2+H_2O \rightarrow Na_2CO_3+H_2SiO_3$$

சோடியம் சிலிகேட்டை நீர்த்த HCl அமிலத்தில் சேர்த்தால் உடனே H_2SiO_3 வீழ்படிவாகக் கிடைப்பதில்லை; ஆனால், இவ்வமிலம் கூழ்நிலையில் (colloidal state) இருக்கும்; இதைச் சிலிகா சால் (silica sol) என்பர். இந்த 'சாலைக்' கூழ் பிரித்தியில் (dialyser) படத்தில் காட்டிய படி ஒரு பார்ச்மெண்ட் (parchment) பையில் கட்டி ஓடும் நீரில் தொங்கவைக்கிறார்கள். மின்பகு பொருள்களான $NaCl$, HCl பார்ச்மெண்டின் ஊடே ஊடுருவி (diffuse) வெளிச் செல்கிறது; பார்ச் மெண்ட் பையில் தூய 'சிலிகா சால்' தங்கிவிடுகிறது. இந்த சாலுடன் மிகச் சிறிதளவு $NaCl$ அல்லது HCl கலந்திருந்தால் நிலையாக இருக்கும்; ஆனால், Na_2CO_3, Na_3PO_4 போன்றவைகளைச் சேர்த்தால் திரியும் (coagulates). இச் சாலுடன் சில அயனிகள் எப்பொழுதும் இருக்கும்; இவ்வயனிகளை நீரால் கழுவிப் பிரித்தெடுக்க முடியாது. இத்தகைய தன்மையால்தான் பூமியில் உள்ள மண்ணில் இருக்கும் சிலிகா சால், கரையும் தன்மையுள்ள உப்புகளை ஈர்த்துக்கொண்டு, அவைகளை நீரால் பிரித்துவிடாதபடி செய்கிறது.



படம் 27.

மிக நீர்த்த சோடியம் சிலிகேட்டுக் கரைசலையும் நீர்த்த அமிலத்தை யும் கலந்தால் சிலிசிக் அமிலம் நீரில் கரைந்துள்ள சாலாகக் கிடைக் கிறது. இக் கரைசலை வெற்றிடச் சூழ்நிலையில் 15°-ல் ஆவியாக்கி நீரைப் பிரித்தால், கண்ணாடிபோன்ற ஜெல்லி (transparent jelly: கிடைக்கும். இதை அடர் H_2SO_4யின்மீது உலர்த்தினால் சிலிசிக் அமிலம் (H_2SiO_3) பெறப்படும்.

சிலிகா ஜெல் (silica gel) **அல்லது சிலிகா திண்கூழ்)** சோடியம் சிலிகேட்டுக் கரைச்லில் அமிலம் சேர்த்தால் முதலில் நீரில்

கரையும் சிலிகா சால் தோன்றும். இதை நெடுநாள் வைத்திருந்தால் மெதுவாக H_2SiO_3 அமிலத்திலுள்ள நீர் நீக்கப்பட்டு, நீரில் கரையாத $(SiO_2.nH_2O)x$ என்ற அமைப்புடைய நீரேறிய சிலிகா பல்படி (polymer) கிடைக்கிறது.

இதைப் பின்வரும் முறையில் எளிதாக விரைவில் தயாரிக்கலாம்: (i) சிலிகா சாலுடன் Na_2, CO_3 அல்லது Na_2HSO_4-ஐச் சேர்த்தால் வீழ்படிவு கிடைக்கும்; வீழ்படிவை வெற்றிடத்தில் உலர்த்திப் பெறலாம்.

$$Na_2SiO_3+2NaHSO_4 \rightarrow 2Na_2SO_4+(SiO_2.H_2O)\downarrow$$

இந்தத் திண்கூழ் நீலநிறங் கலந்த வெண்ணிறமுள்ளது; வேதிய அமைப்புப்படி இது நீரேறிய சிலிகன் டையாக்சைடு; இது பல நுண்துளைகளை உடையது; ஆகையால், மிக அதிக பரப்புள்ளது. சிலிகா ஜெல் மிக அதிக அளவில் நீர், கரிமச்சேர்மங்களின் ஆவிகள், NH_3, SO_2, NO போன்ற வாயுக்கள் ஆகியவற்றைப் பரப்புக் கவர்ச்சி செய்யும் (adsorbs). கவரப்பட்ட பொருள்களை, ஜெல்லைச் சூடேற்றி மீண்டும் பெறலாம். இவ்வாறு சிலிகா திண்கூழை மீண்டும் மீண்டும் பல பொருள்களை நீக்கிப் பிரிப்பதற்குப் பயன்படுத்தலாம்.

உபயோகங்கள்: வார்ப்பிரும்பு, எஃகு தயாரிக்கும்போது உபயோகிக்கப்படும் சூடான காற்றில் உள்ள ஈரத்தை நீக்கவும், பல வாயுக்களை அகற்றவும், காற்றில் உள்ள கெட்ட நாற்றத்தை நீக்கவும் சுத்தப்படுத்தவும் பெட்ரோலிய எண்ணெய்களில் உள்ள S, நீர், நிறமுள்ள பொருள்கள் முதலிய மாசுகளை நீக்கவும், சிலிகா ஜெல் பெரிதும் பயன்படுத்தப்படுகிறது.

சோடியம் சிலிகேட்டு, Na_2SiO_3 **(Sodium silicate):** இது ஒன்றுதான் நீரில் கரையும் தன்மையுள்ள சிலிகேட்டு; அதனால் இதைக் கரையும் கண்ணடி (soluble glass or water glass) என்பர். தூய மணல் (சிலிகா), கரி, மற்றும் சோடியம் கார்பனேட்டு முதலியவற்றை உருக்கி இச் சேர்மத்தைப் பெறுகிறார்கள்.

$$Na_2CO_3+SiO_2+C \rightarrow Na_2SiO_3+2CO\uparrow$$

பெறப்பட்ட Na_2SiO_3-ஐப் பொடி செய்து நீருடன் அதிக ஆழத்தில் கொதிக்கவைத்தால், இச் சேர்மம் நீரில் கரைகிறது; கரையாத மணல், கரி முதலியவற்றை வடிகட்டி நீக்குகிறார்கள். வடிதிரவத்தை 1·3 ஒப்பு அடர்த்தி வரும்படி ஆவியாக்கி பாகுபோன்ற திரவமாகப் பெறுகிறார்கள். இதையே நீர்க்கண்ணடி என்றும் கரையும் கண்ணடி என்றும் அழைப்பர்.

பயன்கள் : சோப்புகளில் நிரப்புப் பொருளாகவும் (fillers), சாணைக்கல் தயாரிக்கும்போது பிணைப்புப் பொருள் (binder) ஆகவும், பொருள்களை நீரால் நனையாதபடி செய்யவும், முட்டைகள் சீக்கிரம் கெடாவண்ணம் செய்யும் மேல்பூச்சுப் பொருளாகவும், காகிதங்களுக்கு மெருகூட்டவும், கண்ணாடிகளில் லேபில்களை ஒட்டும் கோந்து போன்ற பொருளாகவும், சோடியம் சிலிகேட்டுப் பயனாகிறது.

கண்ணாடி
(Glass)

திட்டவட்டமான அமைப்பற்ற நீரில் கரையாத உலோக ஆக்சைடுகளின் சிலிகேட்டு கலவைகளைக் கொண்ட திண்மக் கரைசலையே கண்ணாடி என்பர். சாதாரணமாகப் பாட்டில்களைத் தயாரிக்க உதவும் கண்ணாடியை சோடா லைம் சிலிகேட்டு என்பர். ஏனெனில், சோடா என்ற Na_2CO_3-ம் சுண்ணாம்புக்கல்லும் $(CaCO_3)$ மணலுடன் சேர்த்து உருக்கி (soda lime silicate) $(Na_2O,\ CaO,\ 6SiO_2)$ஐப் பெறுகிறார்கள். கண்ணாடி படிகவுருவற்ற மாறுபடும் தன்மையுள்ள அமைப்புக் கொண்டது ; அலோக ஆக்சைடுகளையும் $(SiO_2,\ Al_2O_3,\ B_2O_3,\ P_2O_5)$ மற்றும் உலோக ஆக்சைடுகளையும் $(Li_2O,\ Na_2O,\ K_2O,\ CaO,\ MgO,\ PbO)$ கொண்டதே கண்ணாடியாகும்.

பலவகையாகப் பயன்படும் கண்ணாடிகள் உள்ளன: (a) மெதுவான கண்ணாடி பாட்டில்கள், குழாய்கள், படக்கண்ணாடி முதலியன செய்ய உதவுகிறது. (b) கடினமான கண்ணாடி (hard glass): இது பொட்டாஸிய கால்ஸிய சிலிகேட்டு; சோதனைச் சாலையில் பயன்படும் கண்ணாடி சாதனங்கள் செய்யப் பயன்படும். (c) பைரக்ஸ் கண்ணாடி (pyrex glass): 80% சிலிகா, B_2O_3 போன்றவைகள் உள்ளதனால் அதிக தட்பவெப்ப நிலைகளை எளிதில் தாங்கும். (d) ஃபிளின்டு கண்ணாடி (flint glass): இது பொட்டாஸியமும் லெட்டும் கலந்த சிலிகேட்டுகள் கொண்டது; ஒளியியலில் (optical) பயன்படும் லென்ஸ் முதலியவை செய்யவும், மூக்குக் கண்ணாடிகள் (spectacle lenses) செய்யவும் பயனாகிறது. இன்னும் நூற்றுக்கணக்கான பலவகை கண்ணாடிகள் உள்ளன. கண்ணாடியில்லாத இன்றைய நாகரிகத்தை மனக்கண்ணால் கற்பனை செய்துகூட பார்க்க இயலாதபடி கண்ணாடி அவ்வளவு இன்றியமையாத பொருளாக இருக்கிறது.

சலவை நீலம் (Ultramarines): இந்த நீல நிறமான தூள் வெள்ளைத் துணிகளுக்குச் சலவை செய்பவர்களால் போடப்படுகிறது. வெள்ளைத் துணிகளில் உள்ள காவி நிறத்தை (பழுப்பு) மறைத்து, பார்ப்பதற்கு அழகாகத் தோன்றும்படி இது செய்கிறது. இது சல்பர்

கலந்த சோடிய அலுமினியச் சிலிகேட்டு. இதைக் காகிதம், சர்க்கரை, ஸ்டார்ச் (starch) முதலியவைகளில் உள்ள மஞ்சள், மற்றும் பழுப்பு நிறங்களை மறைக்கவும், எண்ணெய்ப் பெயின்டுகள், இங்குகள் (inks) முதலியன செய்யவும் பயன்படுத்தப்படுகிறது.

கயோலீன் (Kaolin) அல்லது வெண் களிமண்; சோடியம் சல்பேட்டு, மரக்கரித்தூள் முதலியவற்றைக் காற்றுப் புகாத சாதனங்களில் உருக்கிச் சூடேற்றி சலவை நீலத்தைப் பெறுகிறார்கள். இது காரங்களில் சிதைவுறாது; ஆனால், அமிலங்களில் இது சிதையும்.

பகுத்துக் கண்டறிதல் : (i) SiF_4 எளிதில் ஆவியாகி வெளியேறும் தன்மையது; எனவே, கொடுக்கப்பட்ட பொருளை HF-உடன் லெட்டு அல்லது பிளாட்டின அகல்களில் சூடேற்றினால், SiF_4 வெளிப்படும். அகலில் பின்புறம் சிறிது நீர் தடவி இருந்தால் SiF_4 நீர்ப் பகுப்புக்கு உட்பட்டு வெண்ணிற வீழ்படிவைத் தோற்றுவிக்கும் :

$$SiF_4+3H_2O \rightarrow H_2SiO_3\downarrow + 4HF$$

(ii) இம்முறைப்படி சிலிகனைக் கண்டுபிடிக்கவும் மதிப்பீடு செய்யவும் முடியும் : கொடுக்கப்பட்ட சிலிகன் சேர்மத்தை நன்கு $Na_2CO_3-K_2CO_3$ கொண்ட கலவையைச் சேர்த்து உருக்கி, குளிர்வித்து, நீரில் கரைத்து வடிகட்டவும். வடிநீரை HCl-உடன் சேர்த்துக் கொதிக்க வைத்தால் சிலிகா வீழ்படிவாகக் கிடைக்கும். சிலிகாவை வடிகட்டி, கழுவி, உலர்த்தி எடை போடவும்.

18. போரன்

(Boron)

இத் தனிமத்தின் மிகவும் பழக்கத்திலுள்ள சேர்மம் வெண்காரமாகும் (borax). போராக்சு என்ற வார்த்தை வெண்மை என்று பொருள் படும் ‘Borak’ என்ற அராபிய வார்த்தையிலிருந்து பெறப்பட்டது.

தோற்றம் : இது கீழ்க்கண்ட சோடியம் மற்றும் கால்சியம் போரேட்டுகளாகக் கிடைக்கிறது.

(a) போராக்ஸ் : $Na_2B_4O_7$, $10H_2O$ (Na_2O, $2B_2O_3$, $10H_2O$); திபேத்திலும், காஷ்மீரிலும், வட அமெரிக்காவிலும் கிடைக்கிறது.

(b) கொலிமனைட்டு (Colemanite) $Ca_2B_6O_{11}$, $5H_2O$ ($2CaO$, $2B_2O_3$, $5H_2O$). இது வட அமெரிக்காவில் கிடைக்கிறது.

(c) போரிக் அமிலம், H_3BO_3, இது எரிமலைப் பகுதிகளிலும், வெப்ப நீர் ஊற்றுகளிலும், இத்தாலியிலும் கிடைக்கிறது.

(d) கெர்னைட்டு (Kernite): $Na_2B_4O_7 \cdot 4H_2O$ இது கலிஃபோர்னியாவிலுள்ள நான்கு மைல் நீள படிவுகளில் பெருவாரியாகக் கிடைக்கிறது.

(e) யூலெக்சைட்டு (Ulexite); $2CaO$, Na_2O, $5B_2O_3 16H_2O$.

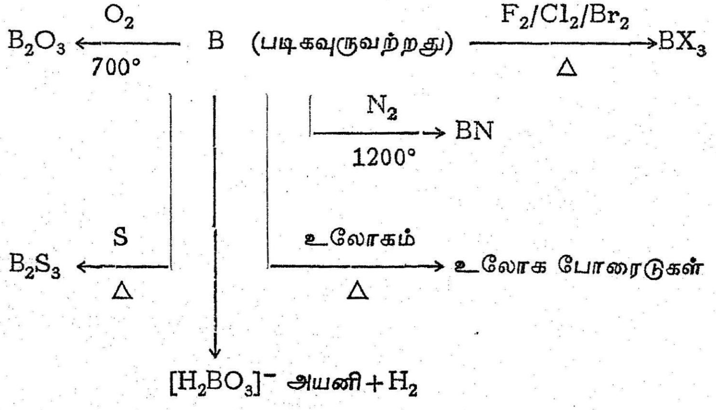
போரனைப் பிரித்தெடுத்தல் : மிகத் தூய நிலையில் போரனைத் தயாரித்தல் ; போரன் (III) குளோரைடை ஹைடிரஜனுடன் ஒடுக்கியோ, அல்லது வெப்பச் சிதைவுக்கு உட்படுத்திக் கார்பன் தண்டு களில் 1400°C வெப்பநிலையில் படிய வைத்தோ போரனைப் பெறலாம்.

உருகிய KCl மற்றும் KBF_4 (பொட்டாசியம் ஃபுளுவோ போரேட்டு) ஊடே மின்சாரத்தைப் பாய்ச்சிப் பகுத்தலின் மூலம் எதிர்மின் முனையில் போரனை 99·4% தூய நிலையில் அடையலாம்.

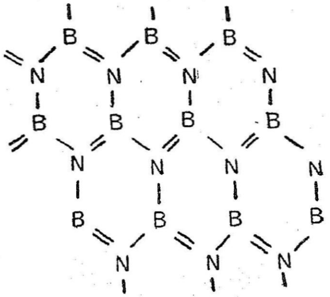
$$\underset{\text{போராக்ஸ்}}{Na_2B_4O_7} \xrightarrow[\text{நீர்க் கரைசல்}]{+HCl} \underset{\text{போரிக் அமிலம்}}{H_3BO_3} \xrightarrow{\Delta} B_2O_3 \xrightarrow{+Mg\Delta} B$$

பண்புகள் : தூய போரன் அண்மையில்தான் தயாரிக்கப்பட்டதால் பழைய நூல்களில் கண்டுள்ள இதன் பண்புகளை மாற்றத் தேவையாயிருக்கிறது. இதன் ஒப்பு அடர்த்தி $-2{\cdot}3$; உருகுநிலை $-2200°C$; இதனுடைய மின்னியல்பு விசித்திரமாயுள்ளது. B, SiC, Ge போன்ற குறைக்கடத்திகள் (semi conductors) அறை வெப்பநிலையில் அரிதில் மின் கடத்திகள் (poor conductors); ஆனால், அதிக வெப்பநிலையில் இவை எளிதில் மின் கடத்திகளாகச் செயல்படுகின்றன.

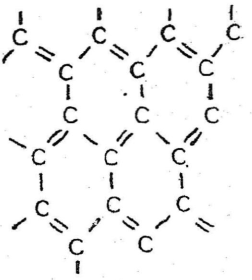
போரனின் வேதியப் பண்புகள்



அறை வெப்பநிலையில் F_2, அடர் HNO_3 அமிலம் போன்ற வீரியமுள்ள ஆக்சிஜனேற்றிகளைத் தவிர மற்ற எதனுடனும் வினைப்படாது. எனினும் இது உருகிய ஆக்சிஜனேற்றிகள் கலந்த காரக் கலவைகளுடன் $(NaOH + NaNO_3)$ வினைப்பட்டு போரேட்டுகளைத் தருகிறது. மிக நுண்ணிய துகளான நிலையில் இது மெதுவாக அறை வெப்பநிலையில் ஆக்சிஜனேற்றமடைகிறது. இதனுடன் ஆக்சிஜனேற்றிகள் $(KMnO_4/Pb_3O_4/Sb_2O_3)$ உராயும்போது தீப்பற்றும்; ஆனால், வெடிக்காது. உருகிய அலுமினியத்தில் போரன் கரைந்து அலுமினிய போரைடைத் (AlB_{12}) தருகிறது. Mg_3B_2 போன்ற உலோக போரைடுகளை நேரே போரனுடன் வினைப்படுத்திப் பெறலாம். போரன் நைட்ரஜனுடன் வினைப்பட்டு கிராபைட்டு போன்ற அமைப்புள்ள 3000°C உருகும் போரன் நைட்டிரைடைக் $(BN)_x$ கொடுக்கிறது. இது உருகிய $NaOH$-ஐத் தவிர மற்றவைகளால் பாதிக்கப்படுவதில்லை. கிராஃபைட்டு போன்ற அமைப்பைக் கொண்டுள்ளதால் முன்னதைப் போலவே இதுவும் மசவுப் பொருளாகப் (lubricant) பயனாகிறது.



போரான் நைட்ரைடு (BN)$_x$



கிராஃபைட்டு

போரனின் பயன்கள்: கிராமபோன் ஊசிகள், தெர்மாஸ் ஃபிளாஸ்க்கை சீல் செய்ய உதவும் பொடிகள் முதலியவை தயாரிக்க இது பயன்படுகிறது. தாமிரத்தில் வாயுக்களை நீக்கவும், எஃகின் கடினத் தன்மையை அதிகரிக்கவும் இது உபயோகப்படுகிறது. இது நியூட்ரான்களை நன்கு உட்கொள்ளும் (absorber). ஆகையால், இதற்கு வலுவேற்ற இதை எஃகில் பதித்து அணு உலைகளில் நியூட்ரானின் அளவைக் கட்டுப்படுத்த போரன்-எஃகு தண்டுகளாகப் பயன்படுத்துகிறார்கள்.

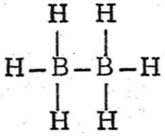
போரன் ஹைடிரைடுகள் (Hydrides of Boron): போரன் ஹைடிரஜனுடன் வினைப்பட்டு இருவகை ஹைடிரைடுகளைக் கொடுக்கிறது: (a) ஆவியாகாத ஹைடிரைடுகள், $(BH)_n$; (b) ஆவியாகும் ஹைடிரைடுகள். இவ்விரண்டாம் வகை ஹைடிரைடுகளைப் பற்றிக் கீழே காண்போம்.

டைபோரேன் (diborane): இது மிக முக்கியமானது. இதை வெப்பத்தால் சிதைப்பதன் மூலம்தான் மற்ற ஹைடிரைடுகள் கிடைக்கின்றன. போரன் (III) குளோரைடை உலர்ந்த ஈதரில் கரைத்து $LiAlH_4$ ஆல் (Lithum aluminium hydride) ஒடுக்கி இதைப் பெறலாம்.

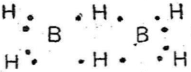
$$2BCl_3+3H_2 \rightarrow B_2H_6+6HCl$$

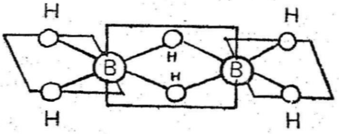
இவ் வாயு காற்றில் தீப்பற்றும்; இது நீருடன் வினைப்பட்டு ஹைடிரஜனையும் போரிக் அமிலத்தையும் தருகிறது. காற்றில்லா சூழ்நிலையில் இது வெப்பத்தால் சிதைந்து இதன் தனிமங்களைத் தருகிறது. டைபோரேன் மூலக்கூறில் 12 இணையும் எலெக்ட்ரான்கள்தான் இருக்கின்றன. (ஒவ்வொரு போரனிலிருந்தும் 3; ஒவ்வொரு ஹைடிரஜனி

லிருந்து ஓர் எலெக்ட்ரான் ஆக மொத்தம் 12). B_2H_6 மூலக்கூறில் 7 பிணைப்புகள் தேவைப்படுவதுபோல் தோன்றுகிறது.



ஆனால், இவ்வேழு பிணைப்புகளுக்கும் 14 எலெக்ட்ரான்கள் தேவை. ஆனால், 12 எலெக்ட்ரான்களே உள்ளன. கீழே படத்தில் காட்டியுள்ள படி எட்டு எலெக்ட்ரான்கள் சாதாரணமான நான்கு $B-H$ பிணைப்பு களில் ஈடுபட்டிருக்கிறது. எஞ்சியுள்ள நான்கு எலெக்ட்ரான் $B.H.B$ என்ற மூன்று அணுக்களுக்கிடையே நான்கு இடைவெளிகளில் கீழே காட்டியபடி பரவலாக இருப்பதாகக் கற்பனை செய்துகொள்ள வேண்டும்.





இதை ஹைடிரஜன் பால அமைப்பு (hydrogen bridge structure) என்பார்கள்.

சோடியம் போரோ ஹைடிரைடு, $NaBH_4$ (Sodium boro-hydride): இது $LiAlH_4$-ஐ விட வீரியம் குறைந்த ஒடுக்கியாகும். எனினும், குறைந்த வெப்பநிலையில் நீர் அல்லது ஆல்கஹால் போன்ற ஹைடிராக்சில் அயனி கொண்ட கரைப்பான்களில் லித்தியம் அலு மினியம் ஹைடிரைடைப் போல வினைப்படாது.

$$4NaH + BF_3 \xrightarrow[\text{ஈத்தர்}]{\text{உலர்ந்த}} NaBH_4 + 3NaF \uparrow$$

இம்முறையில் $NaBH_4$ஐத் தயாரிக்கலாம்.

ஆக்சைடுகள் : போரன் III ஆக்சைடு B_2O_3 (Boron oxide) தான் இதன் முக்கியமான ஆக்சைடு. போரனை ஆக்சிஜனில் எரித்தோ, போரிக் அமிலத்தைச் சூடேற்றியோ B_2O_3-ஐப் பெறலாம்.

$$2H_3BO_3 \overset{\text{செஞ்சூடு}}{\rightleftharpoons} B_2O_3 + 3H_2O$$

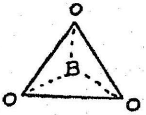
இது உயர்ந்த வெப்பநிலையில் உருகும் வெண் திண்மம்; நீரில் கரைந்து போரிக் அமிலத்தைக் கொடுக்கிறது. இது கரியால் வெண்

சூட்டிலும் ஒடுக்கப்படுவதில்லை. இவ்வாக்சைடின் கொதிநிலை —1500°, ஆகையால் நிறமுள்ள கனிம சேர்மங்களுடன் சேர்த்து 'வெண்கார மணி சோதனையை' (borax bead test) இதனுடன் செய்தால், அவ்வவ் உலோகத்திற்கு உரித்தான குறிப்பிட்ட நிறமுள்ள போரேட்டுகள் கிடைக்கின்றன. இம்மணியின் நிறத்திலிருந்து கொடுக்கப்பட்ட உலோகத்தைக் கண்டுகொள்ளலாம்.

$$CuSO_4 + B_2O_3 \rightarrow Cu(BO_2)_2 + SO_3 \uparrow$$

அமிலங்கள்: போரிக் அமிலங்கள் மூன்று வகைப்பட்டது. அவ்வமிலங்களின் அமைப்புகள் கீழே கொடுக்கப்பட்டுள்ளன:

(a) ஆர்தோபோரிக் அமிலம், H_3BO_3. ஆர்தோ போரேட்டு அயனி, BO_3^{-3}. உதாரணம் $[Mg_3(BO_3)_2]$. இவ்வமிலத்தின் உப்புகள் சாதாரணமாகக் கிடைப்பதில்லை.



(b) மெட்டா போரிக் அமிலம், HBO_2 மெட்டா போரேட்டு அயனி. $BO_2^{-1} \rightarrow O-B=O$. இதன் உப்புகள் பெருமளவில் கிடைக்கின்றன, $Ba(BO_2)_2$.

(c) டெட்ரா போரிக் அமிலம், $H_2B_4O_7$

டெட்ரா போரேட்டு அயனி,

$$[B_4H_7]^{-2} \rightarrow O-\overbrace{B-O-B}^{O}-O-\overbrace{B-O-B}^{O}$$

இவ்வமிலத்தின் உப்புகள் பல இயற்கையில் கனிமங்களாகக் கிடைக்கின்றன: (உ-ம்.) போராக்ஸ் $Na_2B_4O_7$

ஆர்தோ போரிக் அமிலம் (Ortho boric acid) என்பது தான் சாதாரண போரிக் அமிலம். சூடான அடர் போராக்சுக் கரைசலில் அடர் HCl அல்லது H_2SO_4-ஐச் சேர்த்துக் கரைசலைக் குளிர வைத்தால் போரிக் அமிலம் படிகங்களாகக் கிடைக்கிறது. இவ்வாறே கொலிமனைட்டு கனிமத்திலிருந்தும் இவ்வமிலத்தைப் பெறலாம்.

$$Na_2B_4O_7 + H_2SO_4 + 5H_2O \rightarrow Na_2SO_4 + 4H_3BO_3$$

இது மெல்லிய பளபளப்பான வெண்ணிற அவல் போன்ற படிகங்களாகக் கிடைக்கிறது. தொட்டால் சோப்பைப் போன்று வழு

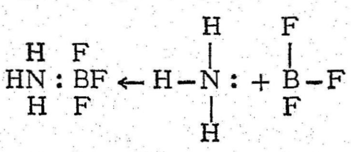
வழுப்பாக இருக்கும். இது நீரில் சிறிதே கரையும். மிக மிக வீரியம் குறைந்த அமிலம்; ஆதலால்தான் இதைப் பயமின்றி கண்வலியின் போது கண்ணைக் கழுவ உபயோகிக்கிறோம். படிப்படியாகச் சூடேற்றும்பொழுது இது நீரை அகற்றி இறுதியில் டயாக்சைடைத் தருகிறது.

$$\underset{\text{ஆர்தோ}}{H_3BO_3} \xrightarrow{100°C} \underset{\text{மெட்டா}}{HBO_2} \xrightarrow{140°C} \underset{\text{டெட்ரா}}{H_2B_4O_7} \xrightarrow{\text{செஞ்சூடு}} B_2O_3$$

பயன்கள் : எனமல், பீங்கான் சாமான்களுக்கு மினுக்காய் உள்ள மேற் பூச்சு (glaze) முதலியவற்றுக்கு இவ்வமிலம் பயன்படுகிறது. இதன் உப்பான போராக்சு, வெண்காரம் என்று அழைக்கப்படுகிறது. நீரின் கடினத் தன்மையை நீக்கவும் சோப்புகள் தயாரிக்கவும், எறும்பு களையும் கரப்பான் பூச்சிகளையும் விரட்டவும், பைரக்ஸ் என்ற போரோ சிலிகேட்டு கண்ணாடி (pyrex glass) தயாரிக்கவும், தொற்றுநீக்கியாக வும் (disinfectant), வெண்கார மணிச் சோதனையிலும், உருக்கிப் பிணைப்பதற்கும் வெட்டுவதற்கும் இளக்கியாகவும் (flux for soldering and welding) இது பயன்படுத்தப்படுகிறது.

சோடியம் மெட்டா போரேட்டு, பெர் ஆக்ஸி ஹைடிரேட்டு, $NaBO_2$, H_2O_2, $3H_2O$: இதை முன்பு தவறுதலாக sodium perborate என்று அழைத்தனர்; ஆனால், இங்கு H_2O_2 படிக நீருடன் கூட்டுச் சேர்மமாக (addition compound) இருக்கிறது. சோடியம் கார்பனேட்டு மற்றும் போரக்சு கொண்ட கரைசலைக் குறைந்த வெப்ப நிலையில் மின்னால் பகுத்தால், போரக்சு, பிளாட்டின நேர்மின் முனையில் ஆக்ஸிஜனேற்றமடைந்து இச் சேர்மத்தைத் தருகிறது. இது நீரில் கரையும் நிறமற்ற படிக உப்பு; நீரில் கரைத்தால் இது போரக்சு மற்றும் H_2O_2 கலவையைப்போலவே செயல்படுகிறது. இது ஒரு சிறந்த ஆக்ஸிஜனேற்றியாகவும் நிறம் நீக்கியாகவும் மற்றும் தொற்று நீக்கியாகவும் பயன்படுகிறது; ரோமம், பட்டு, தந்தம் முதலிய பொருள் களை வெளுக்கவும் உதவுகிறது.

போரான் ட்ரைஃப்ளூரைடு, BF_3 **(Boron trifluoride) :** இது திணற வைக்கும் நெடியுடைய நிறமற்ற வாயு; கொதிநிலை $-101°$. இது நீரால் சிதைவுறுவதால், காற்றில் புகைகிறது. இது ஒரு ஜதை எலெக்ட்ரான் கவரும் லூயிஸ் (Lewis) அமிலமாகச் செயல்படுகிறது.



இதைத் தயாரிக்கும் முறைகளைப் பின்வரும் சமன்பாடுகள் விளக்குகின்றன :

(1) $B_2O_3+3CaF_2+3H_2SO_4 \rightarrow 2BF_3+3CaSO_4+3H_2O$

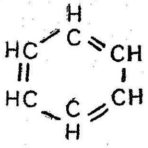
(2) $KBF_4+2B_2O_3 \rightarrow K[B_4O_6F]+BF_3$;

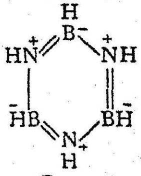
இவ்வாயு ஈதரில் கரைத்து $[F_3B:O(C_2H_5)_2]$ வாணிபப் பொருளாக விற்பனை செய்யப்படுகிறது. இது கரிம வேதியியலில் ஆல்கைல் ஏற்றம் (alkylation), polymerisation முதலிய வினைகளில் வேக மாற்றியாக உதவுகிறது.

போரான் டிரைகுளோரைடு, BCl_3 **(Boron trichloride) :** சூடேற்றிய B_2O_3 மற்றும் கார்பன் மீது குளோரினைச் செலுத்தினால், இவ்வாயு கிடைக்கும் (கொதி நிலை $=18°C$) ; இது நீரில் சிதைகிறது.

$$BCl_3+3H_2O \rightarrow B(OH)_3 \text{ம்} H_3BO_3+3HCl$$

போரசோல் (Borazole) $B_3N_3H_6$: இது அமைப்பில் பென்ஸினை ஒத்திருப்பதால் இதைக் கனிம பென்ஸின் (inorganic benzene) என்றழைப்பர்.





Borazole

(1) $B_2H_6+NH_3 \xrightarrow{300°C} B_3N_3H_6$ (50% விளைச்சல்)
டைபோரேன்

(2) $NH_4Cl+LiBH_4 \xrightarrow{275°C} B_2H_6+B_3N_3H_6$ (35% விளைச்சல்)

சில பண்புகளில் போரஜோல் பென்ஸினை ஒத்திருந்தாலும், முன்னையது பின்னையதைவிட வினைத்திறன் (reactive) உள்ளது. நீராவியுடன் 150°C வெப்பநிலையில் வினைப்பட்டு, இது H_3BO_3 மற்றும் NH_3 ஆகச் சிதைகிறது.

போரன் கார்பைடு மிகவும் கடினமான பொருள் ; எளிதில் வினைப்படாது ; கணிசமாக மின்சாரம் கடத்தும் தன்மையது. போரன் ஆக்ஸைடைக் கார்பனால் மின்னுலையில் ஒடுக்கி இதைப் பெறலாம்.

போரேட்டு சோதனைகள் : போரேட்டுச் சேர்மத்தைக் கால்சியம் ஃபுளூரைடு மற்றும் அடர் சல்ஃபூரிக் அமிலத்துடன் ஒரு கண்ணாடி அகலில் கலந்து, இக் கலவையைப் பிளாட்டினக் கம்பியின் நுனியில் எடுத்து, புன்சன் சுடரின் வெளி விளிம்பில் காட்டினால் சுடர் பச்சை நிறமாக மாறும்.

ஒரு சோதனைக் குழாயில் போரேட்டு சேர்மம், எத்தில் ஆல்கஹால், அடர் கந்தக அமிலம் ஆகிய மூன்றையும் கலந்து கலவையைத் தீப்பற்ற வைத்தால் பச்சை விளிம்புள்ள சுடர் தென்படும்.

19-a. ஃபுளூரின்
(Flucrine)

குறிப்பு : ஏழாவது தொகுதித் தனிமங்களின் அட்டவணையில் இடத்தைப் பற்றிய விவரங்களை 27ஆவது அத்தியாயத்தில் காண்க.

ஃபுளூரினைப் பெறுவது நீண்ட காலமாக ஒரு கடினமான செயலாக இருந்துவந்தது. வினைகளில் ஃபுளூரின் தீவிரமாகப் பங்கு கொள்வதே இதற்குக் காரணமாக இருந்தது. டேவி போன்றவர்கள் ஃபுளூரினைப் பெறுவதற்காக எடுத்துக்கொண்ட முயற்சிகளெல்லாம் தோல்வியடைந்தன. ஃபுளூரின் பெரும்பாலும் எல்லாத் தனிமங்களுடனும் வினை புரியும் தன்மையுடையதாக இருப்பதால், இதனைத் தயாரிக்க சிலிக்கா, கண்ணாடி பாத்திரங்கள் முதலியவற்றைப் பயன்படுத்த முடிவதில்லை. பிளாட்டினம் பாத்திரத்தை உபயோகித்தால் சாக்லட் நிற PtF_4 கிடைக்கிறது. கார்பன் பாத்திரத்தைப் பயன்படுத்தினால் CF_4 வாயு உண்டாகிறது. நீரிய ஹைட்ரோ ஃபுளூரிக் அமிலத்தை மின்னாற்பகுத்து ஃபுளூரினைப் பெற எடுத்துக்கொண்ட முயற்சிகளும் தோல்வியுற்றன ; விலக்கப்படும் ஃபுளூரின் உடனடியாக நீருடன் வினைப்பட்டு ஆக்ஸிஜனை விலக்குகிறது. நீரற்ற HF-ஐப் பயன்படுத்தலாமென்றால் அது மின் கடத்தாப் பொருளாக இருக்கிறது. மேலும் ஃபுளூரினும் HF-வும் நச்சுத் தன்மை வாய்ந்தவை. எனவே, நீரற்ற ஹைட்ரோ ஃபுளூரிக் அமிலத்துடன் பொட்டாசியம் ஹைட்ரஜன் ஃபுளூரைடைச் சேர்த்து, மாய்சன் மின்னாற் பகுத்து முதன் முதலாக 1891ஆம் ஆண்டில் ஃபுளூரினைத் தயாரித்தார்.

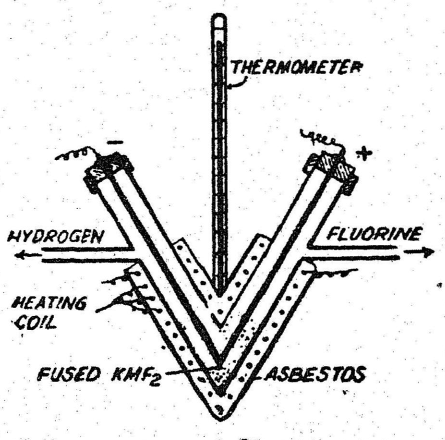
தோற்றம் : ஃபுளூரின் சேர்மநிலையில் ஃபுளூரைடாகவும் இரட்டை ஃபுளூரைடாகவும் காணப்படுகிறது. ஃபுளூர்ஸ்பார் (fluorspar) CaF_2 என்பது இதன் ஃபுளூரைடாகும். கிரையோலைட்டு (cryolite) $3\,NaF\cdot AlF_3$, ஃபுளூர்ரபடைட்டு (fluorapatite), $CaF_2.3Ca_3(PO_4)_2$ ஆகியவை மற்றத் தனிமங்கள். ஃபுளூர்ஸ்பார் கனிமம் இங்கிலாந்து, அமெரிக்கா ஆகிய இடங்களிலும், கிரையோலைட்டு முக்கியமாக கிரீன்

லாந்திலும் காணப்படுகின்றன. ஃபுளூரின் தாவர சாம்பல், பற்கள், எலும்புகள் ஆகியவற்றிலும் சிறிய அளவில் இருக்கிறது. எரிமலை வாயுக்களிலும் ஃபுளூரின் சேர்மங்கள் காணப்படுகின்றன. ஃபுளூரினும் அதன் சேர்மங்களும் நச்சுத் தன்மையுடையவைகளாக இருந்த போதிலும், மிகச் சிறிய அளவில் குடிநீரில் பயன்படுத்தலாம்; இது பற்களின் அழிவைத் தடுக்கும். அதனால்தான் பற்பசைகளில் ஸ்டான்னஸ் ஃபுளூரைடைச் சேர்க்கிறார்கள்.

பிரித்தெடுத்தல்: (1) மாய்சன் முறை (Moissan's Method): மாய்சன், இரிடியம் பிளாட்டினம் உலோகக் கலவையினால் செய்யப்பட்ட U-வடிவக் குழாயில் நீரற்ற ஹைட்ரோ ஃபுளூரிக் அமிலத்துடன் பொட்டாசியம் ஹைட்ரஜன் ஃபுளூரைடைச் (KHF_2) சேர்த்து மின்னாற்பகுத்து ஃபுளூரினைத் தயாரித்தார். இரிடியம் பிளாட்டினம் உலோகக் கலவையினாலான மின்முனைகளே பயன்படுத்தப்பட்டன. மின்னாற் பகுத்தலுக்குப் பயன்படுத்தும் சாதனம் முழுவதும் மீத்தைல் ஆல்கஹால் ஆவியினால் குளிரச் செய்யப்படுகிறது. ஃபுளூரின் நேர்மின் முனையிலும் ஹைட்ரஜன் எதிர்மின் முனையிலும் விலக்கப்படுகின்றன.

$$(+)\ \text{நேர்மின்முனை} \longleftarrow KF \longrightarrow \text{எதிர்மின்முனை}\ (-)$$
$$F_2 \qquad\qquad HF \qquad\qquad K$$

தற்காலத்தில் ஃபுளூரின் வாயு மிகவும் எளிதாகப் பின்வரும் முறைகளில் தயாரிக்கப்படுகிறது:

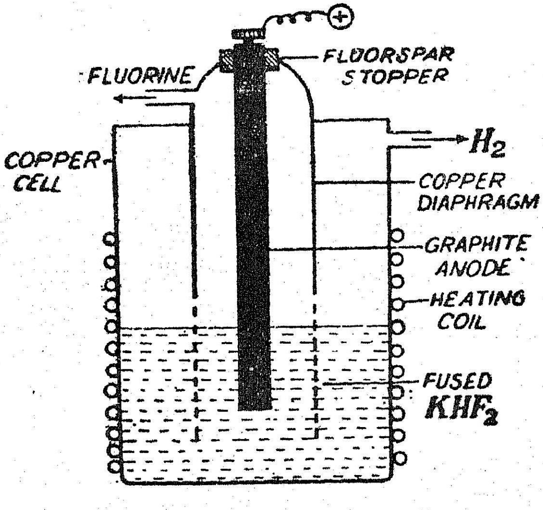


படம் 28.

(1) டென்னிஸ் முறை (Dennis's method): இம்முறையில் படத்தில் காட்டியபடி, மின்சாரத்தால் சூடுபடுத்தக்கூடிய V-வடிவத்தில்

உள்ள ஒரு காப்பர் பாத்திரத்தில், உருகின KHF_2 அல்லது $NaHF_2$ மின்னாற் பகுத்தலுக்கு உட்படுத்தப்படுகிறது. கார்பன் தண்டுகள் மின்முனைகளாகப் பயன்படுத்தப்படுகின்றன. பன்னிரண்டு வோல்ட்டு களில் 5 ஆம்ப்பியர் மின்னோட்டம் உபயோகப்படுத்தப்படுகிறது. விலக்கப்படும் ஃபுளூரினை உலர்ந்த சோடியம் ஃபுளூரைடினுள் செலுத்து வதன் மூலம் அதனுடன் சேர்ந்திருக்கும் HF நீக்கப்படுகிறது.

(2) விட்லா-கிரே முறை (Whytlaw-Gray's method): இம் முறையில் படத்தில் காட்டியபடி உள்ள ஒரு காப்பர் மின்கலம் பயன் படுத்தப்படுகிறது. கார்பன் தண்டு நேர்மின் முனையாகவும், KHF_2



படம் 29.

மின்பகு பொருளாகவும் பயன்படுகின்றன. அடிப்பாகத்தில் துளைகளைக் கொண்டுள்ள காப்பர் உருளை விலக்கப்படும் ஹைட்ரஜனையும் ஃபுளூரினை யும் ஒன்று சேராமல் இருக்கச் செய்கிறது; இதனால் வெடி அபாயம் நிகழாமல் தடுக்கப்படுகிறது. ஹைட்ரஜன் படத்தில் காட்டியபடி எதிர் மின் முனையிலிருந்து வெளிச் செல்கிறது.

ஹைட்ரஜன் ஃபுளூரைடு இல்லாமல் தூயநிலையில் உள்ள ஃபுளூரினை சிலிக்கா பாத்திரங்களில் சேகரித்து வைக்கலாம். இப்பாத்திரங்கள் தூய ஃபுளூரினால் பாதிக்கப்படுவதில்லை. நிக்கல், மோனல் உலோகம் ஆகியவை 500°-க்குக் குறைந்த வெப்பநிலையில் ஃபுளூரினால் பாதிக்கப் படுவதில்லை. எனவே, ஃபுளூரினைச் சேகரித்து வைக்கும் பாத்திரங் களைச் செய்ய இவைகளைப் பயன்படுத்துகிறார்கள்.

பண்புகள் : ஃபுளூரின் வாயு வெளிறிய பச்சை கலந்த மஞ்சள் நிறமுடையது. திரவ ஃபுளூரின் மஞ்சள் நிறமுடையது; இதன் அடர்த்தி 1·14. திரவ ஃபுளூரினை −233°-க்குக் குளிரச் செய்தால் மஞ்சள் நிறத் திண்ம ஃபுளூரின் கிடைக்கிறது. இது மிகவும் வீரிய மான தனிமம்; ஒளியில்லாதபோதுகூட ஹைட்ரஜனுடன் வெடி சப்தத் துடன் சேருகிறது. ஆனால், நைட்ரஜன் ஆக்ஸிஜன் ஆகியவைகளுடன் எளிதில் இணைவதில்லை. ஆக்ஸிஜனும் ஃபுளூரினும் கலந்த கலவையைப் பொறியற்ற மின் பாய்ச்சலுக்கு (sparkless electric discharge) உட்படுத்தினால், வெடித்தல் நிகழ்கிறது. மற்ற ஹாலஜன்கள் போலல்லாது இது நீருடன் தீவிரமாக வினைப்பட்டு ஆக்ஸிஜனேற்றியாக ஒஸோனையும் தருகிறது.

$$2F_2+2H_2O\rightarrow 2H_2F_2+O_2$$

$$3F_2+3H_2O\rightarrow 3H_2F_2+O_3$$

சல்ஃபர், ஸெலினியம், டெலூரியம் ஆகியவை ஃபுளூரினில் எரிந்து SF_6, SeF_6, TeF_6 ஆகிய சேர்மங்களையும், பாஸ்பரஸ் PF_3, PF_5 ஆகியவற்றையும், ஆர்சினிக் AsF_3, AsF_5 ஆகியவற்றையும் தரு கின்றன. கரி ஃபுளூரினில் எரிந்து CF_4 தருகிறது; டைமண்டு வினைபுரிவதில்லை. பெரும்பாலும் எல்லா உலோகங்களும் புளூரினுடன் வினைப்பட்டு ஃபுளூரைடுகளைத் தருகின்றன. காப்பர், மெர்குரி போன்ற உலோகங்களின் மேற்பரப்பில் முதலில் ஃபுளூரைடு படிகை உண்டாகிறது; இது இவ்வுலோகங்களை மேலும் ஃபுளூரினால் பாதிக்கப் படாமல் இருக்கும்படி பாதுகாக்கிறது. இது சிறிதளவுகூட ஹைட்ரோ ஃபுளூரிக் அமிலம் இல்லாமல் தூயநிலையில் இருக்கும் பொழுது கண்ணாடியுடன் வினைபுரிவதில்லை. இது குளோரினை குளோரைடுகளிலிருந்து விலக்குகிறது :

$$2NaCl+F_2\rightarrow 2NaF+Cl_2$$

$$CCl_4+2F_2\rightarrow CF_4+2Cl_2$$

ஃபுளூரின் மிக வீரியமுள்ள ஆக்ஸிஜனேற்றியாகும்; பொட்டா சியம் குளோரேட்டை பெர்குளோரேட்டாக ஏற்றம் அடையச் செய்கிறது.

$$KClO_3+F_2+H_2O\rightarrow KClO_4+H_2F_2$$

பயன்கள் : ஃபுளூரின், சிறந்த பூச்சிக் கொல்லிகளைத் தயாரிப் பதற்கும் ஃபிரியான் (freon) என்றழைக்கப்படும் (CCl_2F_2) குளிரூட்டப் பயன்படும் திரவங்களைத் தயாரிப்பதற்கும் டெஃப்லான் [Teflon, $(C_2F_4)_n$] என்ற பிளாஸ்டிக்கைத் தயாரிப்பதற்கும் பயன்படுகிறது.

ஹைட்ரோ ஃபுளூரிக் அமிலம், HF
(Hydrofluoric Acid)

பொதுவாக இவ்வமிலத்தைத் தயாரிப்பதற்கு, லெட் அல்லது வார்ப்பிரும்பு வாலையில் (retort) கால்சியம் ஃபுளூரைடை அடர் சல்ஃபூரிக் அமிலத்துடன் (90%) சூடுபடுத்துகிறார்கள்.

$$CaF_2+H_2SO_4 \rightarrow CaSO_4+2HF$$

ஹைட்ரோ ஃபுளூரிக் அமிலத்தின் ஆவி லெட் கொள்கலங்களில் சுருங்கச் செய்யப்படுகிறது. பின்னக் காய்ச்சி வடித்த HF 99·7% தூய்மையானதாக இருக்கிறது. இதன் ஆவியை நீரில் கரைத்து 40% திறனுடைய நீரிய அமிலத்தைப் பெறலாம்.

உருகிய KHF_2-ஐப் பிளாட்டினம் அல்லது காப்பர் வாலையில் சிவந்த சூட்டில் காய்ச்சி வடித்துத் தூய்மையான நீரற்ற ஹைட்ரோ ஃபுளூரிக் அமிலத்தைப் பெறலாம்.

$$2KHF_2 \rightarrow 2KF+H_2F_2$$

இதன் ஆவியை அதிகமாகச் சுவாசித்தால் மரணம் நேரிடும்; இவ்வமிலம் தோலின்மீது பட்டால் கொப்புளங்கள் ஏற்படும். எனவே, இதைத் தயாரிக்கும்பொழுது மிகவும் கவனமாகவும் பாதுகாப்புடனும் இருக்கவேண்டும். நீரற்ற ஹைட்ரோ ஃபுளூரிக் அமிலத்தை நன்றாகக் குளிரச்செய்த பிளாட்டினம், கோல்டு, சில்வர் அல்லது எஃகு பாத்திரங்களில் சேகரித்து வைக்கலாம்.

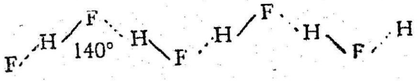
பண்புகள் : நீரற்ற அமிலம் நிறமற்ற வீரியமுடைய புகையும் திரவம். இதை $-102°$-க்குக் குளிரச் செய்தால் கண்ணாடி போன்ற திண்மம் உண்டாகிறது. உலர்ந்த திரவம் அறை வெப்பநிலையில் பொட்டாசியத்தைத்தவிர மற்ற உலோகங்களுடன் வினைபுரிவதில்லை; ஆனால், ஈரநிலையில் உலோகங்களைக் கரைத்து ஹைட்ரஜனை விலக்குகிறது. மேலும் இதனால் கண்ணாடி பாதிக்கப்படுகிறது. கண்ணாடியுடன் இதன் வினைகள் பின்வருமாறு : கண்ணாடியில் உள்ள சிலிக்கா (SiO_2) உடன் HF வினைப்படுகிறது.

$$Na_2SiO_3+H_2F_2 \rightarrow 2NaF+H_2O+SiO_2$$
$$SiO_2+2H_2F_2 \rightarrow 2H_2O+SiF_4\uparrow$$
$$SiF_4+2HF \rightarrow H_2SiF_6$$
$$CaSiO_3+3H_2F_2 \rightarrow 3H_2O+CaF_2+SiF_4\uparrow$$

இவ்வமிலம் கண்ணாடியின்மேல் எழுத்துகளைப் பொறிப்பதற்கும் (etching) வேண்டாத பகுதியை அரித்து எடுப்பதற்கும், செயற்கையில் கிரையோலைட்டைத் தயாரிக்கவும் பயன்படுகிறது.

$$AlF_3+3NH_4F+3NaNO_3 \rightleftharpoons Na_3AlF_6+3NH_4NO_3$$

அமைப்பு : ஹைட்ரோ ஃபுளூரிக் அமிலம் திண்ம நிலையில் ஹைட்ரஜன் பிணைப்புகளுடன் கீழே காட்டப்பட்டுள்ள அமைப்பைப் பெற்றுள்ளது. $\widehat{HFH}$ கோணம் 140° ; $F-F$ தூரம் 2·55$A°$



HF-ன் சங்கிலி அமைப்பு

ஃபுளூரைடுகள் (Fluorides) : இவைகள் மற்ற ஹாலைடுகளிலிருந்து பல குணங்களில் மாறுபட்டிருக்கின்றன. சில்வர் ஃபுளூரைடு நீரில் கரையும் ; ஆனால், சில்வரின் மற்ற ஹாலைடுகள் நீரில் கரையாது. கால்சியம் ஃபுளூரைடும் நீரில் கரையாது. சோடியம் ஃபுளூரைடு சிறிய அளவில் நீரில் கரைகிறது ; பின்வரும் வினையினால் கரைசல் காரத் தன்மையைப் பெற்றுள்ளது.

$$2F^- + HOH \rightarrow [HF_2]^- + OH^-$$

பொட்டாசியம் ஃபுளூரைடு சோடியம் ஃபுளூரைடை விட அதிக அளவில் நீரில் கரையும். அம்மோனியம் ஃபுளூரைடைப் பெறுவதற்கு NH_4Cl-டும் NaF-டும் கலந்த கலவை சூடு செய்யப்படுகிறது. இது நீரில் நன்றாகக் கரையக்கூடியது. சில்வர், AgF, AgF_2, AgF_3 என்ற மூன்று வகையான ஃபுளூரைடுகளைத் தருகிறது. ஃபுளூரைடு அயனியின் சிறிய பருமன், அது பல உலோகங்களுடன் சேர்ந்து கரையும் நிலையான அணைவுகளைத் தருவதற்கு ஏதுவாக உள்ளது. (உ-ம்.) K_3ThF_7, $KThF_5$, H_2SiF_6, Na_3AlF_6.

பயன்கள் : கண்ணாடியை அரித்தெடுப்பதற்கும், செயற்கை முறையில் தயாரிக்கப்படும் கிராஃபைட்டிலிருந்து சிலிக்காவை நீக்கவும், ஃபிரியான்ஸ் (CCl_2F_2) போன்ற குளிரூட்டும் திரவங்களைத் தயாரிக்கவும், டெப்லான் போன்ற பிளாஸ்டிக்குகளைப் பெறுவதற்கும், ஃபுளூரைடுகள் பயன்படுகின்றன. ஆன்டிமனி ஃபுளூரைடு மட்பாண்டங்கள், பீங்கான் சாமான்கள் ஆகியவை செய்வதிலும், காப்பர் ஃபுளூரைடு உலோகங்களை உருக்கிச் சேர்த்தலில் இளக்கியாகவும், மக்னீசியம் ஃபுளூரைடு கண்ணாடியின் ஒளிபுகவிடும் தன்மையை அதிகரிக்கவும், டின்ஃபுளூரைடு பற்பசைகளிலும் பயன்படுகின்றன. மேலும் AgF நச்சுக் கொல்லியாகவும் (antiseptic), AgF_2 கரிம ஃபுளூரோ சேர்மங்களைத் தயாரிப்பதில் ஃபுளூரினை எடுத்துச் செல்லும் கரணியாகவும், மற்றும் சில ஃபுளூரைடுகள் மின் முலாம் பூசுவதிலும் பயன்படுகின்றன. HPF_6 பல்படி ஆக்கலிலும், ஈத்தர் உறுப்பை ஏற்றுவதிலும் (esterification) வேகமாற்றியக உபயோகப்படுகிறது.

பண்பறி பகுப்பு : ஃபுளூரைடை அடர் சல்ஃப்பூரிக் அமிலத்துடன் சேர்த்துச் சூடு செய்தால் உண்டாகும் HF ஈரமான கண்ணாடியை அரித்தெடுக்கிறது. மேலும் கரையும் ஃபுளூரைடுடன் கால்சியம் குளோரைடு கரைசலைச் சேர்த்தால் வெண்மையான வீழ்படிவு உண்டாகும் ; இது அசெட்டிக் அமிலத்தில் கரையாது.

எடையறி பகுப்பு : ஃபுளூரைடுகளைக் கால்சியம் ஃபுளூரைடு வீழ்படிவாக மாற்றி எடையறியலாம். தற்காலத்தில் இவைகளை $PbClF$ அல்லது $PbBrF$ வீழ்படிவாக மாற்றி எடையறியப்படுகிறது.

ஃபுளூரின் ஆக்ஸைடுகள் (Fluorine oxides) : ஃபுளூரினும் ஆக்ஸிஜனும் நேரடியாகச் சேராதபோதிலும், இரண்டு ஆக்ஸைடுகள் காணப்படுகின்றன.

(a) **ஃபுளூரின் மோனாக்ஸைடு,** F_2O (Fluorine monoxide) : ஃபுளூரினை 2% சோடியம் ஹைட்ராக்ஸைடு கரைசலினுள் செலுத்தி F_2O பெறப்படுகிறது.

$$2NaOH + 2F_2 \rightarrow 2NaF + H_2O + F_2O$$

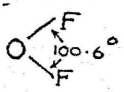
இது ஒரு நிறமற்ற வாயு ; ஃபுளூரினைவிட நச்சுத் தன்மையுடையது. இது நீரில் கரையாது ; எனவே, நீரின்மேல் சேகரிக்கப்படுகிறது. இதைத் திரவமாகவும் திண்மமாகவும் குளிரச்செய்வதன் மூலம் மாற்றலாம். இதன் கொதிநிலை $-146{\cdot}5°$; உருகுநிலை $-223{\cdot}8°$. F_2O காரங்களுடன் வினைப்பட்டு ஆக்ஸிஜனை விலக்குகிறது.

$$2NaOH + F_2O \rightarrow 2NaF + H_2O + O_2$$

F_2O ஒரு வீரியமான ஆக்ஸிஜனேற்றியாகும் ; பொட்டாசியம் அயோடைடை அயோடினாக ஏற்றம் அடையச் செய்கிறது.

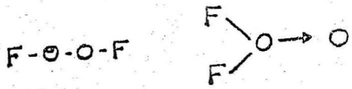
$$4KI + F_2O + H_2O \rightarrow 2KF + 2KOH + 2I_2 \downarrow$$

இதன் அமைப்புப் பின்வருமாறு :



(b) **டைஃபுளூரின் டைஆக்ஸைடு,** F_2O_2 (Fluorine dioxide): ஆக்ஸிஜனும் ஃபுளூரினும் கலந்த கலவையைக் குறைந்த வெப்ப நிலையிலும், குறைந்த அழுத்தத்திலும் மின் பாய்ச்சலுக்கு உட்படுத்தினால் ஆரஞ்சு சிவப்பு நிறமுடைய F_2O_2 பெறப்படுகிறது. இது முதன் முதலாக 1930ஆம் ஆண்டில் ரூஃப் (Ruff), மென்ஸில் (Menzel), கிளாசியஸ் (Clausius) என்பவர்களால் தயாரிக்கப்பட்டது.

இதன் உருகுநிலை $-163 \cdot 5°$. இது $-100°$-க்கு மேல் சிதைந்து தனிமங்களைத் தருகிறது. இதன் அமைப்பிற்குச் சரியான சான்றுகள் இல்லையென்றாலும் பின்கண்டவாறு இரண்டு வகையான அமைப்புகளை இது கொண்டது எனக் கருதலாம்.



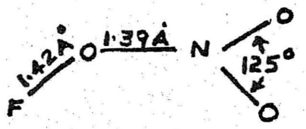
ஃபுளூரின் நைட்ரேட்டு, (NO_3F) **(Fluorine nitrate) :** அடர் நைட்ரிக் அமிலத்தில் ஃபுளூரினை ஏற்றுதல் (fluorination) மூலம் இது பெறப்படுகிறது.

$$2HNO_3 + F_2 \rightarrow 2NO_3F + H_2 \uparrow$$

இது ஒரு நச்சுத் தன்மையுடைய வாயு ; சூடு செய்யும்பொழுது வெடிக்கிறது. காரக் கரைசலில் பின்வரும் வினை நடைபெறுகிறது.

$$NO_3F + 2OH^- \rightarrow F^- + \tfrac{1}{2}O_2 + NO_3^- + H_2O$$

அமைப்பு :



கரிம ஃபுளூரின் சேர்மங்கள் (Organic compounds of fluorine) : ஃபுளூரினைக் கொண்ட ஹைட்ரோ கார்பன்கள் மிகவும் மந்தத் தன்மையுடையன. இவைகள் 400° வரை நிலையாகவும், எரியாதவைகளாகவும், ஆக்ஸிஜனேற்றிகளுடன் வினை புரியாதவைகளாகவும் இருக்கின்றன. இவைகளின் மூலக்கூறு எடைகளை ஒத்த ஹைடிரஜன் சேர்மங்களைவிட, இவைகள் குறைந்த கொதிநிலையையும் அதிக அடர்த்தியையும், ஒளி விலகல் எண்ணையும் (refractive index) பெற்றுள்ளன.

கார்பன் டெட்ராஃபுளூரைடு வாயுவை $-128°$-ல் திரவமாகச் சுருங்கச் செய்யலாம். இது நிலையானதும் மந்தமானதும் ஆகும். இது பெரும்பாலான கரணிகளுடன் வினைப்படுவதில்லை. $C_6F_{10}(CF_3)_2$ எளிதில் ஆவியாகக்கூடிய திரவம். ஹைட்ரோ கார்பன்களில் ஃபுளூரினையேற்றி இது பெறப்படுகிறது. இது மசவு எண்ணெயாகப் பயன்படுகிறது.

டைகுளோரோ டைஃபுளூரோ மீத்தேனைப் (CCl_2F_2) பெறுவதற்குப் பின்வருமாறு CCl_4-ல் ஃபுளூரின் ஏற்றம் அடையச் செய்யப்படுகிறது.

$$3CCl_4 + 2SbF_3 \xrightarrow{SbCl_5} 3CCl_2F_2 + 2SbCl_3$$

இது ஒரு சிறந்த குளிரூட்டும் பொருளாகப் பயன்படுகிறது. இது எரியாத, நச்சுத் தன்மையில்லாத, அரிக்கும் தன்மையற்ற திரவம். இதன் கொதிநிலை —30°. இது இதனுடைய எளிதில் ஆவியாகும் தன்மையைக் குறிக்கிறது. சுமாராக இதே அளவு கொதிநிலையுடைய CH_3Cl-ஐ விட இது அதிக அளவில் பயன்படுத்தப்படுகிறது; காரணம் CCl_2F_2-னின் எரியாத் தன்மையாகும். இதைத் தவிர மற்ற ஃபிரியான்கள் (freons) $CClF_2-CClF_2$ (கொதிநிலை 3·8) $CHClF_2$ ஆகியவைகளாகும். (C_2F_4)-ல் மின் கடத்தா டெஃப்லான் (Teflon) என்றழைக்கப்படும் பிளாஸ்டிக் பொருளைத் தயாரிக்கப் பயன்படுகிறது.

19-b. குளோரின்
(Chlorine)

தோற்றம் : குளோரின் தனிம நிலையில் இயற்கையில் காணப் படுவதில்லை ; ஆனால், இதன் சேர்மங்கள் பூமியில் பரவலாகக் காணப்படு கின்றன. இது கடல் நீரில் சோடியம் குளோரைடாகவும், மக்னீசியம் குளோரைடாகவும் இருக்கிறது. மேலும் குளோரின் பாறை உப்பு (rock salt), கார்னலைட்டு படிவுகள் ($KCl \cdot MgCl_2 \cdot 6H_2O$) ஆகிய வற்றிலும் காணப்படுகிறது. இது மற்ற ஹாலஜன்களைவிட அதிக அளவில் காணப்படுகிறது.

தயாரிப்பு முறைகள் : (1) கன உலோகக் குளோரைடுகளைச் சூடு செய்து சிதைத்தல் :

$$PtCl_4 \xrightarrow{374^\circ} PtCl_2 + Cl_2 \xrightarrow{582^\circ} Pt + Cl_2$$

$$AuCl_3 \xrightarrow{175^\circ} AuCl + Cl_2$$

$$2AuCl \xrightarrow{190^\circ} 2Au + Cl_2$$

$$2CuCl_2 \xrightarrow{\triangle} Cu_2Cl_2 + Cl_2$$

(2) **ஆக்ஸிஜன் ஏற்றிகளை ஹைட்ரோ குளோரிக் அமிலத்துடன் வினைப்படுத்தல் :** மாங்கனீஸ் டைஆக்ஸைடு, பொட்டாசியம் பெர்மாங் கனேட்டு, பொட்டாசியம் டைகுரோமேட்டு, லெட் டைஆக்ஸைடு, சலவைத்தூள் ஆகியவற்றை அடர் ஹைட்ரோ குளோரிக் அமிலத்துடன் வினைபுரியச் செய்து குளோரினைப் பெறலாம்.

$$MnO_2 + 4HCl \rightarrow MnCl_2 + 2H_2O + Cl_2$$
$$2KMnO_4 + 16HCl \rightarrow 2KCl + 2MnCl_2 + 8H_2O + 5Cl_2$$
$$K_2Cr_2O_7 + 14HCl \rightarrow 2KCl + 2CrCl_3 + 7H_2O + 3Cl_2$$
$$PbO_2 + 4HCl \rightarrow PbCl_2 + 2H_2O + Cl_2$$
$$CaOCl_2 + 2HCl \rightarrow CaCl_2 + Cl_2 + H_2O$$

(3) **மின்னாற் பகுத்தல் :** சோடியம், பொட்டாசியம், சில்வர், சிங்க், டின், லெட் போன்ற உலோகங்களின் குளோரைடுகளை உருகிய

நிலையில் மின்னாற் பகுத்தலுக்கு உட்படுத்துவதன் மூலமும் குளோரினைத் தயாரிக்கலாம்.

$$2NaCl \rightarrow 2Na^+ + 2Cl^-$$
$$2Na^+ + 2e^- \rightarrow 2Na$$
$$2Cl^- - 2e^- \rightarrow Cl_2$$

சோதனைச்சாலை முறை : சோதனைச்சாலையில் குளோரின் வாயுவைத் தயாரிப்பதற்கு அடர் ஹைட்ரோ குளோரிக் அமிலம் $KMnO_4$ டினால் ஏற்றம் அடையச் செய்கிறார்கள். ஹைட்ரோகுளோரிக் அமிலத்தை ஏற்றம் அடையச் செய்ய இயற்கையில் கிடைக்கும் பைரோலுஸைட்டும் (pyrolusite) பயன்படுத்தப்படுகிறது. $NaCl$, MnO_2 கலவையை அடர் சல்ஃப்யூரிக் அமிலத்துடன் சேர்த்துச் சூடு செய்வதன் மூலமும் குளோரினைச் சோதனைச் சாலையில் தயாரிக்கலாம்.

$$2NaCl + MnO_2 + 3H_2SO_4 \rightarrow 2NaHSO_4 + MnSO_4 + 2H_2O + Cl_2$$

விலக்கப்பட்ட குளோரினை நீரினுள் செலுத்தி அத்துடன் சேர்ந்துள்ள ஹைட்ரஜன் குளோரைடு வாயு நீக்கப்படுகிறது. அடர் சல்ஃப்யூரிக் அமிலத்தினுள் செலுத்தி ஈரத்தை நீக்கியபின் காற்றின் மேல்முகப் பெயர்ச்சி முறையில் குளோரினைச் சேகரிக்கலாம். இதைச் சூடான உப்புக் கரைசலுக்கு மேலும் சேகரித்து வைக்கலாம்.

பெருமளவில் தயாரித்தல்

(1) டீகன் முறை (Deacon Process)**:** இம்முறையில் காப்பர் குளோரைடு வேகமாற்றியின் முன்னிலையில் ஹைட்ரோ குளோரிக் அமிலத்தை ஆக்ஸிஜனால் ஏற்றம் அடையச்செய்து குளோரின் பெறப்படுகிறது.

$$4HCl + O_2 \xrightarrow[CuCl_2]{450^\circ} 2Cl_2 + 2H_2O$$

வேகமாற்றி வினையில் எவ்வாறு பங்கு கொள்கிறது என்பதைப் பின்கண்டவாறு விளக்கலாம்.

$$2CuCl_2 \rightarrow Cu_2Cl_2 + Cl_2$$
$$Cu_2Cl_2 + [O] \rightarrow CuO \cdot CuCl_2$$
$$CuO \cdot CuCl_2 + 2HCl \rightarrow 2CuCl_2 + H_2O$$

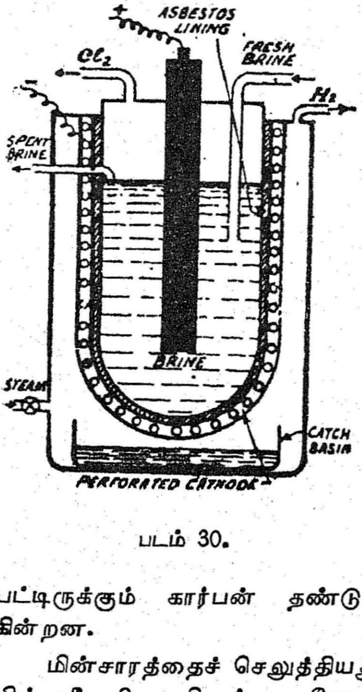
இது மிகவும் பழைய முறை. தற்காலத்தில் இம்முறையை உபயோகப்படுத்துவதில்லை.

(2) மின்பகுப்பு முறை : (a) காஸ்ட்னர் கெல்னர் முறை (Castner Kelner Process)**:** குளோரினைப் பெருமளவில் பெறுவதற்கு, நீர்த்த சோடியம் குளோரைடு (பிரைன்) கரைசல், காஸ்ட்னர் கெல்னர் ஸெல்லைப் பயன்படுத்தி மின்னாற் பகுக்கப்படுகிறது.

எதிர்மின்முனை $(-) \longleftarrow NaCl \longrightarrow (+)$ நேர்மின்முனை

$2NaOH + H_2 \longleftarrow 2Na + 2H_2O$ (கரைசல்) Cl_2

இம்முறை விரிவாகச் சோடியம் உலோகத்தைப் பிரித்தெடுத்தல் பகுதியில் விளக்கப்பட்டுள்ளது. இம்முறையில் உண்டாகும் குளோரின் சோடியம் ஹைட்ராக்ஸைடுடன் வினைபுரியாமல் இருக்க, வெவ்வேறு அறைகளை உடைய கெல்னர் ஸெல்லைப் பயன்படுத்துவதுடன் அதில் எதிர்மின்முனையாக மெர்க்குரி பயன்படுத்தப்படுகிறது. இதனால் வெளிப்பக்க அறைகளில் குளோரின் வெளிப்படுகிறது; மேலும் அங்கு உண்டாகும் சோடியம் ரசக் கலவையாக நடு அறைக்குக் கொண்டு வரப்பட்டு அவ்வறையில் நீருடன் வினைப்பட்டு சோடியம் ஹைட்ராக்ஸைடை உண்டாக்குகிறது. ஆகையினால் வெளிப்பக்க அறைகளில் விலக்கப்படும் குளோரின் நடு அறையில் உண்டாகும் சோடியம் ஹைட்ராக்ஸைடுடன் வினைபுரிய முடியாமல் போய்விடுகிறது.



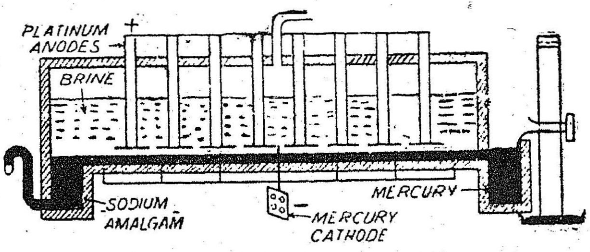
படம் 30.

(b) **நுண்துளை மலி விதான முறை** (Porous Diaphragm Process): இம்முறையில் பயன்படுத்தப்படும் ஸெல் நெல்சன் ஸெல் (Nelson cell) என அழைக்கப்படுகிறது. இதில் நுண்துளைகளைக் கொண்ட எஃகினால் செய்யப்பட்ட, உட்பக்கம் கல்நார் பூச்சைக்கொண்ட ஒரு குழாய் படத்தில் காட்டியபடி அமைக்கப்பட்டுள்ளது. இது எதிர் மின்முனையாகவும், இதன் மையத்தில் $NaCl$ கரைசலினுள் தொங்கவிடப்பட்டிருக்கும் கார்பன் தண்டு நேர் மின்முனையாகவும் செயல்படுகின்றன.

மின்சாரத்தைச் செலுத்தியதும், விலக்கப்படும் குளோரின் நேர் மின்முனையினருகிலுள்ள போக்குக் குழாயின் வழியாக வெளிச் செல்கிறது. சோடியம் அயனிகள் கல்நாரின் வழியாக வெளிச் சென்று, வெளிப்பாத்திரத்தில் நீருடன் வினைப்பட்டு சோடியம் ஹைடிராக்ஸைடை உண்டாக்குகின்றன. இவ்வகையில் குளோரினை சோடியம் ஹைடிராக்ஸைடுடன் வினைப்படாதவாறு இங்குச் செய்யப்படுகிறது.

(c) **சால்வே தொட்டி முறை** (Solvay Trough Cell): இம்முறையில் காஸ்ட்னர் கெல்னர் ஸெல் முறையில் பயன்படுத்தப்பட்டவாறு எந்த விதமான அறைகளும் இல்லை. படத்தில் காட்டியபடி இந்த மின்கலத்தின் (ஸெல்லின்) அடிப்பாகத்தின் மேல் மெர்குரி படிகை (layer) போலப் பரப்பப்பட்டுள்ளது; இதில் மெர்குரி ஒரு பக்கத்தி

லிருந்து மற்றொரு பக்கத்திற்கு நகர்ந்து செல்கிறது. இந்த மெர்குரி படிகை எதிர் மின்முனையாகச் செயல்புரிகிறது. சோடியம் குளோரைடில் தொங்கவிடப்பட்டிருக்கும் கிராஃபைட்டு தண்டுகள் நேர் மின்முனையாகச் செயல்புரிகின்றன. நேர் மின்முனையில் விலக்கப்படும் குளோரின்



படம் 31.

சேகரித்து, குளிர்வித்து திரவமாகப் பெறப்படுகிறது. எதிர் மின் முனையில் (மெர்குரி) உண்டாகும் சோடியம் ரசக் கலவை படத்தில் காட்டியவாறு வெளியில் பெறப்பட்டு அயர்ன் பாத்திரத்தில் நீருடன் வினைப்படுத்தப்படுகிறது. எனவே, $NaOH$-ஐத் தனியாக அயர்ன் பாத்திரத்தில் உண்டாக்குவதன் மூலம் சால்வே தொட்டியில் விலக்கப் படும் குளோரின் $NaOH$வுடன் வினைபுரியாதவாறு செய்யப்படுகிறது.

பண்புகள் : குளோரின் பசுமை கலந்த மஞ்சள் நிறமுடைய ஒரு வாயு ; இது மூச்சைத் திணறச் செய்யும் நெடியுடையது. இது காற்றை விட $2\frac{1}{2}$ மடங்கு கனமானது. குளோரின் வாயுவை அழுத்தத்தில் $-3°$-ல் குளிரச்செய்து திரவ குளோரினைப் பெறுகிறார்கள். திரவக் குளோரின் மஞ்சள் நிறமுடையது. இவ்வாயு காற்றில் எரிவதில்லை. குளோரி னுக்கு ஹைட்ரஜன்மேல் அதிகக் கவர்ச்சி உண்டு. (உ - ம்.) ஹைட்ரோ கார்பன்களுடன் வினைப்பட்டு ஹைட்ரஜன் குளோரைடாக மாறி விடுகிறது. $C_{10}H_{16}+8Cl_2 \rightarrow 16HCl+10C$

குளோரினுடைய மேற்கண்ட தன்மையே அதை ஒரு சிறந்த ஆக்ஸிஜனேற்றியாகவும், நிறம் நீக்கும் பொருளாகவும் செயல்படச் செய்கிறது.

குளோரின் வாயு, ஹைட்ரஜன் சல்ஃபைடை சல்ஃபராகவும், சல்ஃபர் டைஆக்ஸைடை சல்ஃபூரிக் அமிலமாகவும், ஃபெரஸ்குளோரைடை ஃபெரிக் குளோரைடாகவும், சல்ஃபைட்டுகளை சல்ஃபேட்டுகளாகவும் ஏற்றம் அடையச் செய்கிறது.

$$H_2S+Cl_2 \rightarrow 2HCl+S$$
$$SO_2+2H_2O+Cl_2 \rightarrow H_2SO_4+2HCl$$
$$2FeCl_2+Cl_2 \rightarrow 2FeCl_3$$
$$Na_2SO_3+H_2O+Cl_2 \rightarrow Na_2SO_4+2HCl$$

மேலும் KBr-லிருந்து புரோமினையும், KI-லிருந்து அயோடினையும் குளோரின் விலக்குகிறது.

$$2KI+Cl_2 \rightarrow 2KCl+I_2 ; \ 2KBr+Cl_2 \rightarrow 2KCl+Br_2$$

குளோரின் ஈரமான பூக்கள், இலைகள் ஆகியவற்றின் நிறங்களை நீக்குகிறது. குளோரின், நீருடன் வினைப்படும்பொழுது HCl, $HClO$ என்ற இரண்டு அமிலங்கள் உண்டாகின்றன. ஹைப்போகுளோரஸ் அமிலம் நிலையற்றதால், அது HCl ஆகவும் பிறவிநிலை ஆக்ஸிஜனாகவும் சிதைகிறது. இவ் ஆக்ஸிஜன்தான் நிறமுள்ள பொருள்களை நிறமற்றதாக ஏற்றம் அடையச் செய்கிறது.

$$H_2O+Cl_2 \rightarrow HCl+HClO$$
$$HClO \rightarrow HCl+[O]$$

குளோரின், SO_2, CO, அபூரித ஹைட்ரோ கார்பன்கள் ஆகியவற்றுடன் கூட்டுச் சேர்மங்களை உண்டாக்குகிறது.

$SO_2+Cl_2 \rightarrow SO_2Cl_2$ (சல்ஃபூரைல் குளோரைடு)

$CO+Cl_2 \rightarrow COCl_2$ (கார்பனைல் குளோரைடு)

$C_2H_4+Cl_2 \rightarrow C_2H_4Cl_2$ (எத்திலின் டைகுளோரைடு)

குளோரின் உலோகங்களுடனும் அலோகங்களுடனும் வினைப்பட்டு, குளோரைடுகளைத் தருகிறது.

$$2Ag+Cl_2 \rightarrow 2AgCl$$
$$2As+3Cl_2 \rightarrow 2AsCl_3$$
$$2P+3Cl_2 \rightarrow 2PCl_3$$

உலர்ந்த குளோரினை நீற்றின சுண்ணும்பின் மேல் செலுத்தினல், சலவைத்தூள், ($CaOCl_2$) உண்டாகிறது. குளோரின் அம்மோனியாவுடன் வினைப்படும்போது அம்மோனியம் குளோரைடையும், நைட்ரஜனையும் தருகிறது; குளோரின் அதிக அளவில் இருக்குமேயானல் நைட்ரஜன் ட்ரைகுளோரைடு கிடைக்கிறது.

$$8NH_3+3Cl_2 \rightarrow 6NH_4Cl+N_2$$
$$NH_3+3Cl_2 \rightarrow NCl_3+3HCl$$

குளோரினைக் குளிர்ந்த நீர்த்த காரக் கரைசலினுள் செலுத்தினல் குளோரைடும், ஹைப்போ குளோரைட்டும் உண்டாகின்றன; ஆனல், சூடான அடர் காரக் கரைசலுடன் குளோரைடையும் குளோரேட்டையும் தருகிறது.

$$2NaOH+Cl_2 \rightarrow NaCl+NaClO+H_2O$$
$$6NaOH+3Cl_2 \rightarrow 5NaCl+NaClO_3+3H_2O$$

குளோரினை 0°-க்குக் குளிர வைக்கப்பட்ட நீரினுள் செலுத்தினால் குளோரின் ஹைட்ரேட்டு, $Cl_2 10H_2O$ படிகங்கள் கிடைக்கின்றன.

பயன்கள் : காகிதம், ரயான் (செயற்கைப் பட்டு) துணி ஆகியவை களைச் செய்யப் பயன்படுத்தப்படும் மரக்கூழை வெளுப்பதற்கும், நீரைத் தூய்மைப்படுத்தும் முறையில் கிருமிநாசினியாகவும், குளோரோபாரம், கார்பன் டெட்ராகுளோரைடு, எத்திலின் குளோரைடு போன்ற கரிமச் சேர்மங்களைத் தயாரிப்பதற்கும், குளோரின் பயன் படுகிறது. மேலும் கனிமத் தொழில் முறைகளில், சலவைத்தூள், ஹைப்போ குளோரைட்டுகள், குளோரேட்டுகள் ஆகியவைகளைப் பெறு வதற்கும், புரோமினை அதன் சேர்மங்களிலிருந்து விலக்குவதற்கும் இது பயன்படுகிறது. கார்பனைல் குளோரைடு ($COCl_2$) மஸ்டர்டு வாயு (mustard gas), ($ClC_2H_4-S-C_2H_4Cl$), கண்ணீர்ப் புகை (tear gas) ($CCl_3 . NO_2$) போன்ற நச்சுத் தன்மையுடைய வாயுக்களைத் தயாரிப்பதற்கும் குளோரின் உபயோகப்படுத்தப்படுகிறது.

பண்பறி பகுப்பு : (1) பசுமை கலந்த மஞ்சள் நிறமுடைய இவ் வாயுவின் நெடி மூச்சைத் திணறச் செய்யும்; (2) ஸ்டார்ச்சு அயோடைடு காகிதத்தாளை நீலநிறமாக்கும்; (3) லிட்மஸ் காகிதத்தை வெளுக்கும்.

பருமனறி பகுப்பு : குளோரின் வாயு அயோடினைப் பொட்டாசியம் அயோடைடு கரைசலிலிருந்து விலக்குகிறது; விலக்கப்பட்ட அயோடினைத் திறன் தெரிந்த சோடியம் தயோசல்ஃபேட்டுக் கரைச லுடன் தரம் பார்த்து, குளோரினுடைய எடையை அறியலாம்.

ஹைட்ரோகுளோரிக் அமிலம்
(Hydrochloric Acid)

ஹைட்ரஜன் குளோரைடு எரிமலை வாயுவிலும், இரைப்பை நீரிலும் (0·2 – 0·4%) காணப்படுகிறது. இவ்வாயுக் கரைசலை ஹைட்ரோ குளோரிக் அமிலம் என்கிறோம்.

தயாரிக்கும் முறைகள் : (1) நீரானது, PCl_3, SO_2Cl_2, $COCl_2$ ஆகியவற்றுடன் வினைப்படும்பொழுது ஹைட்ரோகுளோரிக் அமிலம் உண்டாகிறது.

$$PCl_3+3H_2O \rightarrow P(OH)_3+3HCl$$
$$SO_2Cl_2+2H_2O \rightarrow SO_2(OH)_2+2HCl$$
$$COCl_2+H_2O \rightarrow CO_2+H_2O+2HCl$$

(2) சோதனைச் சாலையில் அடர் சல்ஃபூரிக் அமிலத்தைச் சாதாரண உப்புடன் வினைப்படுத்தி இவ்வமிலம் பெறப்படுகிறது.

$$NaCl + H_2SO_4 \rightarrow NaHSO_4 + HCl$$
$$NaHSO_4 + NaCl \rightarrow Na_2SO_4 + HCl$$

பெறப்பட்ட ஹைட்ரஜன் குளோரைடு வாயு, அடர் சல்ஃபூரிக் அமிலத்தினுள் செலுத்தி, ஈரத்தை நீக்கி, பின் காற்றின் மேல்முகப் பெயர்ச்சி முறையில் சேகரித்து வைக்கப்படுகிறது; அமிலம் தேவைப் படும்பொழுது இவ்வாயுவை நீரில் கரைத்துக்கொள்கிறார்கள்.

(3) சோடியம் ஹைட்ராக்ஸைடைத் தயாரிக்கப் பயன்படுத்தப்படும் காஸ்ட்னர்-கெல்னர் முறையில் கிடைக்கும் உடன் விளைபொருள்களான ஹைட்ரஜனையும் குளோரினையும் சிலிகாவினால் செய்யப்பட்ட சாதனத் தில் ஒன்று சேரச்செய்து ஹைட்ரஜன் குளோரைடு வாயு தயாரிக்கப் படுகிறது; இதைக் காய்ச்சி வடித்த நீரில் கரைத்து ஹைட்ரோ குளோரிக் அமிலம் பெறப்படுகிறது; இம்முறையே பெருமளவில் HCl-ஐத் தயாரிக்கப் பயன்படுத்தப்படுகிறது.

$$H_2 + Cl_2 \rightarrow 2HCl$$

மேற்கண்ட வினை ஒளியினால் தூண்டப்பட்டு நிகழ்கிறது. இந்த ஒளி தூண்டு வினையின் (photo chemical reaction) வினை வழி முறைகளை (mechanism) பின்வருமாறு விளக்கலாம் :

$$Cl_2 + hr \rightarrow Cl + Cl$$
$$H_2 + Cl \rightarrow HCl + H$$
$$H + Cl_2 \rightarrow HCl + Cl$$

ஆக்ஸிஜன் மேற்கண்ட வினையை நடைபெறாதபடி செய்கிறது; ஏனெனில் ஆக்ஸிஜன் ஹைட்ரஜனுடன் சேர்ந்து OHஆக மாறி முடிவில் நீராகக் கிடைக்கிறது. ஆகவே, ஆக்ஸிஜன் இச்சங்கிலித் தொடர்வினை முறியச் செய்கிறது.

(4) ஹைட்ரோ கார்பன்கள் குளோரினேற்றம் அடையும்பொழுது HClஉடன் விளைபொருளாக உண்டாகிறது.

$$RH + Cl_2 \rightarrow RCl + HCl$$

பண்புகள் : ஹைட்ரஜன் குளோரைடு நிறமற்ற காரநெடியுடைய வாயுவாகும். இவ்வாயு நீரில் அதிக அளவு கரைகிறது. ஹைட்ரோ குளோரிக் அமிலம் ஈரக் காற்றில் புகையும். நீர்த்த ஹைட்ரோ குளோரிக் அமிலம் Zn, Fe, Mg, Al போன்ற உலோகங்களுடன் வினைப்பட்டு ஹைட்ரஜனை விலக்குகிறது. இரும்பு இவ்வமிலத்துடன்

இரண்டு குளோரைடுகளைத் தருமேயானால், குறைந்த இணைதிறனுடைய உலோகக் குளோரைடுதான் கிடைக்கும்.

(உ - ம்.) $Fe+2HCl \rightarrow FeCl_2+H_2$

காப்பர், கோல்டு, பிளாட்டினம் ஆகியவை இவ்வமிலத்தினால் பாதிக்கப் படுவதில்லை.

இவ்வமிலம் ஆக்ஸைடுகள், சல்ஃபைடுகள், சல்ஃபைட்டுகள், கார்பனேட்டுகள் ஆகியவற்றுடன் வினைபுரிந்து குளோரைடுகளை உண்டாக்குகிறது. காப்பர் குளோரைடு வேகமாற்றி முன்னிலையில் இவ்வமிலம் ஆக்ஸிஜனால் ஏற்றம் அடைகிறது.

$$4HCl+O_2 \rightarrow 2Cl_2+2H_2O$$

அலோகங்களிலேயே ஃபுளூரின் ஒன்றுதான் ஹைட்ரோகுளோரிக் அமிலத்துடன் வினைப்படுகிறது.

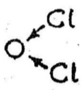
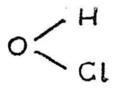
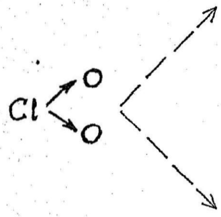
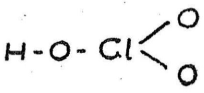
$$2HCl+F_2 \rightarrow 2HF+Cl_2$$

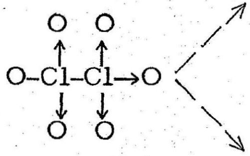
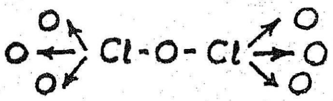
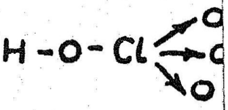
பொட்டாசியம் பெர்மாங்கனேட்டு, மாங்கனீசு டைஆக்ஸைடு, பொட்டாசியம் டைகுரோமேட்டு ஆகியவை இவ்வமிலத்தைக் குளோரினாக ஏற்றம் அடையச் செய்கின்றன. இவ்வமிலம் சில்வர் நைட்ரேட்டு, மெர்குரஸ் நைட்ரேட்டு, லெட் அசிடேட்டு ஆகியவற்றுடன் வினைப்பட்டு முறையே சில்வர் குளோரைடு, மெர்குரஸ் குளோரைடு, லெட் குளோரைடு போன்ற நீரில் கரையா உப்புகளைத் தருகிறது.

ஹைட்ரோகுளோரிக் அமிலம், சாயத் தொழில், அச்சுத் தொழில் ஆகியவற்றிலும், வாணிப முறையில் குளோரின் தயார் செய்யவும், இராஜத் திராவகம் தயாரிப்பதற்கும் பயன்படுகிறது.

குளோரினின் ஆக்ஸைடுகளும் ஆக்ஸி அமிலங்களும்
(Oxides and Oxyacids of Chlorine)

குளோரினுடைய எல்லா ஆக்ஸைடுகளும் வெடிக்கும் தன்மை யுடையன. ஆக்ஸி அமிலங்களுள் பெர்குளோரிக் அமிலந்தான் தூய்மை யான நிலையில் பெறப்படுகிறது; மற்ற ஆக்ஸி அமிலங்களெல்லாம் நீர்த்த நிலையில் காணப்படுகின்றன. ஆக்ஸிஜன் அணுக்களின் எண்ணிக்கை அதிகரிக்க அதிகரிக்க இவ்வமிலங்களின் நிலைப்புத் (stability) தன்மையும் அதிகரிக்கிறது. ஹைப்போ குளோரஸ் அமிலம், குளோரஸ் அமிலம், குளோரிக் அமிலம், பெர்குளோரிக் அமிலம் ஆகியவை முறையே ஹைப்போ குளோரைட்டு, குளோரேட்டு, பெர்குளோரேட்டு ஆகிய உப்புகளைத் தருகின்றன.

குளோரின் ஆக்ஸைடுகள்			குளோரின் ஆக்ஸி அமிலங்கள்		
பெயர்	வாய்பாடு	அமைப்பு	பெயர்	வாய்பாடு	அமைப்பு
குளோரின் மோனுக்ஸைடு (Chlorine monoxide)	Cl_2O		ஹைப்போ குளோரஸ் அமிலம் (Hypochlorous acid)	HOCl	
குளோரின் ஸெஸ்கியு ஆக்ஸைடு (Chlorine sesqui oxide)	Cl_2O_3	—	குளோரஸ் அமிலம் (Chlorous acid)	$HClO_2$	$H-O-Cl \rightarrow O$
குளோரின் டைஆக்ஸைடு (Chlorine dioxide)	ClO_2		குளோரிக் அமிலம் (Chloric acid)	$HClO_3$	
குளோரின் பென்டாக்ஸைடு (Chlorine pentaoxide)	Cl_2O_5	—	குளோரிக் அமிலம்	$HClO_3$	,,

குளோரின் ஹெக்ஸாக்ஸைடு (Chlorine hexoxide)	$Cl_2O_3 \rightleftharpoons 2ClO_3$		குளோரிக் அமிலம் (Chloric acid) பெர்குளோரிக் அமிலம் (Perchloric acid)	$HClO_3$ $HClO_4$	,,
குளோரின் ஹெப்டாக்ஸைடு (Chlorine heptoxide)	Cl_2O_7		பெர்குளோரிக் அமிலம் (Perchloric acid)	$HClO_4$	
குளோரின் டெட்ராக்ஸைடு (Chlorine tetroxide)	$(ClO_4)_x$	—	—	—	—

குளோரின் மோனுக்ஸைடு, Cl_2O **(Chlorine monoxide):** உலர்ந்த குளோரின் வாயுவை அண்மையில் சூடேற்றி நன்ருகக் குளிர்விக்கப்பட்ட உலர்ந்த மெர்குரிக் ஆக்ஸைடு வீழ்படிவின்மேல் செலுத்திஞல் குளோரின் மோனுக்ஸைடு உண்டாகிறது.

$$2HgO+2Cl_2 \rightarrow Hg_2OCl_2+Cl_2O$$

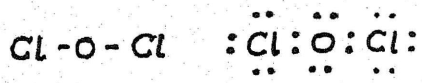
மேற்கண்ட வினை நிகழும்பொழுது ஈரம் இருக்குமேயானுல் ஹைப்போகுளோரஸ் அமிலம் உண்டாகிறது.

$$Cl_2O+H_2O \rightarrow 2HClO$$

குளோரின் மோனுக்ஸைடு, பழுப்புநிறமுடைய, மூக்கைத் திணறச் செய்யும் வாயு; இதைச் சுருங்கச் செய்து திரவத்தைப் பெறலாம். சில உலோகங்கள் இதில் தீப்பிடித்து எரிகின்றன. இது ஹைட்ரோ குளோரிக் அமிலத்தை ஏற்றம் அடையச் செய்து குளோரினைத் தருகிறது.

$$Cl_2O+2HCl \rightarrow 2Cl_2+H_2O$$

அமைப்பு: குளோரின் மோனுக்ஸைடில் பிணைப்புகளின் எண்ணிக்கை $=\frac{1}{2}(24-20)=2$.



ஹைப்போகுளோரஸ் அமிலம், $HClO$ **(Hypochlorous acid):** (1) மேற்கண்டபடி, குளோரினை நீரிலுள்ள மெர்குரிக் ஆக்ஸைடினுள் செலுத்திஞல் இவ்வமிலம் கிடைக்கிறது.

$$HgO+2Cl_2+H_2O \rightarrow HgCl_2+2HClO$$

(2) சலவைத்தூள் கரைசலினுள் குளோரினைச் செலுத்திப் பூரிதமாக்கிஞல் இவ்வமிலம் உண்டாகிறது.

$$2CaOCl_2 \rightarrow CaCl_2+Ca(OCl)_2$$
$$Ca(OCl)_2+2Cl_2+2H_2O \rightarrow CaCl_2+4HClO$$

(3) கால்சியம் கார்பனேட்டைக் கொண்டுள்ள நீரினுள் குளோரினைச் செலுத்துவதன் மூலமும் $HClO$-ஐத் தயாரிக்கலாம்.

$$CaCO_3+H_2O+2Cl_2 \rightarrow CaCl_2+CO_2+2HClO$$

(4) இவ்வமிலத்தை மேலும் சுலபமான முறையில், சலவைத்தூள் கரைசலைத் தேவைப்படும் அளவு நைட்ரிக் அமிலத்துடன் காய்ச்சி வடித்தும் தயாரிக்கலாம்.

$$2CaOCl_2 \rightarrow CaCl_2+Ca(OCl)_2$$
$$Ca(OCl)_2+2HNO_3 \rightarrow Ca(NO_3)_2+2HClO$$

இது ஒரு வீரியம் குறைந்த அமிலம். இதன் நீர்த்த கரைசல் இருளில் சுமாராக நிலையாக இருக்கிறது; ஆனால், சூரிய ஒளியில் சிதைகிறது. அயர்ன் அலுமினியம் ஆகியவற்றை இவ்வமிலம் கரைக்கிறது; காப்பர், கோபால்ட்டு, நிக்கல் ஆகியவைகளுடன் வினைப்படும்பொழுது, குளோரினையும், ஆக்ஸிஜனையும் விலக்குகிறது; மக்னீசியத்துடன் தூய ஹைட்ரஜனை விலக்குகிறது.

$$Mg+2HOCl \rightarrow Mg(OCl)_2+H_2$$

$HClO$ ஒரு வீரியமுள்ள ஆக்ஸிஜனேற்றியாகவும், நிறம் நீக்கியாகவும் செயல் புரிகிறது; இதற்குக் காரணம் இவ்வமிலம் சிதைந்து பிறவிநிலை ஆக்ஸிஜனைத் தருவதேயாகும்.

$$2HClO \rightarrow 2HCl+2[O]$$

இவ்வமிலம் இரட்டைப் பிணைப்புள்ள கரிம வேதியியல் ஹைடிரோகார்பன்களுடன் அவற்றின் குளோரோஹைடிரின் (Chlorohydrin) கூட்டுச் சேர்மங்களைத் தருகிறது.

$$H_2C=CH_2+HOCl \rightarrow \underset{OH}{H_2C}-\underset{Cl}{CH_2}$$

இவ்வமிலத்தின் உப்புகள், இவ்வமிலத்தைவிட நிலையானவை; இதன் உப்புகளை ஹைப்போகுளோரைட்டுகள் என்கிறோம். இவ்வமிலத்தின் சோடியம், பொட்டாசியம் உப்புகளெல்லாம் சிறந்த நிறம் நீக்கிகளாகும்; குளோரினை நீர்த்த குளிர்ந்த காரக் கரைசல்களினுள் செலுத்துவதன் மூலம் இவைகளைப் பெறலாம்.

$$2NaOH+Cl_2 \rightarrow NaCl+NaClO+H_2O$$

குளிர்ந்த குளோரைடு கரைசலை ஓர் இரும்புப் பாத்திரத்தில் (எதிர் மின்முனை) மின்னாற்பகுத்து, கிடைக்கும் நேர்மின்முனை, எதிர்மின்முனைப் பொருள்களைக் குறைந்த வெப்பநிலையில் வினைப்படச் செய்வதன் மூலமும் $NaOCl$-ஐத் தயாரிக்கலாம்; இம்முறையில் கிடைக்கும் வீரியம் குறைந்த $NaOCl$ கரைசல் தொற்று நீக்கியாகவும், நிறம் நீக்கியாகவும் பயன்படுகிறது. காற்றிலுள்ள கார்பன் டைஆக்ஸைடு இந்த உப்புடன் வினைப்பட்டு இதன் அமிலத்தை விடுவிக்கிறது.

$$NaOCl+CO_2+H_2O \rightarrow NaHCO_3+HOCl$$

இவ்வுப்பு குரோமிக் சேர்மங்களைக் குரோமேட்டுகளாகவும், மாங்கனீஸ் சேர்மங்களை பெர்மாங்கனேட்டுகளாகவும் ஏற்றம் அடையச் செய்கிறது.

ஹைப்போகுளோரஸ் அமிலத்தின் மிக முக்கியமான உப்பான சலவைத்தூளைப் பெறுவதற்குக் குளோரினை உலர்ந்த $Ca(OH)_2$ (slaked lime)வுடன் வினைப்படுத்தப்படுகிறது.

$$Ca(OH)_2 + Cl_2 \rightarrow CaOCl_2 + H_2O$$

குறிப்பு: இதைப்பற்றி விரிவான முறையில் கால்சியம் பகுதியில் விளக்கப்பட்டுள்ளது.

குளோரின் டைஆக்ஸைடு, ClO_2 (Chlorine dioxide): அடர் சல்ஃபூரிக் அமிலத்தைப் பொட்டாசியம் குளோரேட்டுடன் வினைப்படுத்தி இது பெறப்படுகிறது; இங்குக் கலவையைச் சிறிது சூடு செய்ய வேண்டும்.

$$KClO_3 + H_2SO_4 \rightarrow KHSO_4 + HClO_3$$
$$3HClO_3 \rightarrow HClO_4 + 2ClO_2 + H_2O$$

தூயநிலையில் உலர்ந்த குளோரினை, சில்வர் குளோரேட்டுமீது 90°-ல் செலுத்தி, உண்டாகும் குளோரின் டைஆக்ஸைடு வாயுவைக் குளிரச் செய்து இது பெறப்படுகிறது.

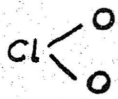
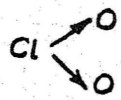
$$2AgClO_3 + Cl_2 \rightarrow 2AgCl + 2ClO_2 + O_2$$

இது ஒரு மஞ்சள் நிறமுள்ள வெடிக்கும் தன்மையுடைய வாயு; நீரில் கரையும். இதைக் குளிரவைப்பதன் மூலம் திரவமாகவும், திண்மமாகவும் பெறலாம். திண்மநிலையில் இதன் படிகங்கள் ஆரஞ்சு நிறத்தைப் பெற்றிருக்கின்றன. இருளில் ClO_2 சுமாராக நிலையாக இருக்கிறது; ஆனால், ஒளியினால் சிதைக்கப்படுகிறது. ClO_2 ஹைட்ரோ அயோடிக் அமிலத்தினின்று அயோடினை விலக்குகிறது.

$$2ClO_2 + 10HI \rightarrow 5I_2 \downarrow + 2HCl + 4H_2O$$

பாஸ்பரத்தைப் பொட்டாசியம் குளோரேட்டுடன் சேர்த்து நீரின் அடியில் வைத்து அடர் சல்ஃபூரிக் அமிலத்தைச் சேர்த்தால், உண்டாகும் ClO_2-ல் பாஸ்பரஸ் தீப்பிடித்து எரியும். இது நீரின் அடியில் நெருப்பு இருப்பதுபோலக் காணப்படும்.

அமைப்பு: குளோரின் டைஆக்ஸைடில் காணப்படும் பிணைப்புகளின் எண்ணிக்கை $= \frac{1}{2}(24-19) = 2\frac{1}{2}$. எனவே, இம்மூலக்கூறில் ஒற்றை எலெக்ட்ரான் ஒன்று இருக்கவேண்டும்; இவ்வமைப்பு இதன் பாரா காந்த சக்தியை வலியுறுத்துகிறது.


அல்லது


குளோரஸ் அமிலம், $HClO_2$ **(Chlorous acid):** இவ்வமிலம் நிலையானதன்று; ஆனால், இதன் உப்புகள் நிலையாக இருக்கின்றன. காரக் கரைசல்களுடன் ClO_2 வினைப்படும்பொழுது இவ்வமிலத்தின் உப்பான குளோரைட்டு, குளோரேட்டுடன் உண்டாகிறது.

$$2KOH + 2ClO_2 \rightarrow KClO_2 + KClO_3 + H_2O$$

பெராக்ஸைடுகளைக் குளோரின் டைஆக்ஸைடுடன் வினைப்படுத்துவதன் மூலமும் இதைத் தயாரிக்கலாம்.

$$Na_2O_2 + 2ClO_2 \rightarrow 2NaClO_2 + O_2$$

$$BaO_2 + 2ClO_2 \rightarrow Ba(ClO_2) + O_2$$

குளோரைட்டுகள் அயோடினை அயோடைடுகளிலிருந்து விலக்குகிறது.

$$NaClO_2 + 4KI + 2H_2O \rightarrow 2I_2 \downarrow + 4KOH + NaCl$$

சோடியம் குளோரைட்டு நிறம் நீக்கும் பொருளாகப் பயன்படுகிறது. சில்வர், லெட் குளோரைட்டுகள் எல்லாம் நீரில் கரையாதவை. லெட் குளோரைட்டு சர்க்கரையுடன் சேர்த்துத் தூண்டு வெடியாகப் (detonator) பயன்படுத்தப்படுகிறது.

குளோரைட்டுகளெல்லாம் ஹைப்போகுளோரைட்டுகளைவிட நிலையானவை; ஆனால், குளோரேட்டுகளைப்போல நிலையானவை அல்ல. குளோரஸ் அமிலத்தின் நீரிலியான Cl_2O_3-வும், குளோரிக் அமிலத்தின் நீரிலியான Cl_2O_5-வும் இன்னும் கண்டுபிடிக்கப்படவில்லை.

குளோரின் ஹெக்ஸாக்ஸைடு, Cl_2O_6 **(Chlorine hexoxide):** குளோரின் டைஆக்ஸைடும், ஓஸோனும், 0°-ல் ஒளியினால் வினைப்பட்டு, குளோரின் ஹெக்ஸ்ஆக்ஸைடை உண்டாக்குகின்றன. வினைப்படாத ClO_2 காய்ச்சி வடித்தல் மூலம் நீக்கப்படுகிறது.

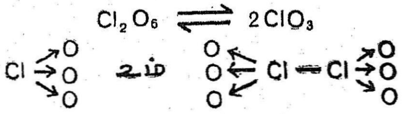
$$2ClO_2 + 2O_3 \rightarrow Cl_2O_6 + 2O_2$$

இவ்வாயு ClO_2-ஐவிட வெடிக்கும் தன்மையில் தீவிரம் குறைந்தது. இது நீருடன் வெடி சப்தத்துடன் வினைப்பட்டு, குளோரிக் அமிலம், பெர்குளோரிக் அமிலம் ஆகியவற்றைத் தருகிறது.

$$Cl_2O_6 + H_2O \rightarrow HClO_3 + HClO_4$$

அமைப்பு: வாயுநிலையில் இதன் மூலக்கூறு எடை இதற்கு ClO_3 வாய்பாடு இருக்கவேண்டும் என்ற கருத்தை வலியுறுத்துகிறது; ஆனால், திண்மநிலையில் இரட்டை வாய்பாடான (Cl_2O_6)ஐப் பெற்றிருக்கவேண்

டும் என அறியப்படுகிறது ; எனவே, இதற்குக் கொடுக்கப்பட்டுள்ள அமைப்புகள் பின்வருமாறு :



திண்மநிலையில் இருக்கும்பொழுது இவ்வாக்ஸைடு டயாகாந்த சக்தியைப் பெற்றிருக்கிறது.

குளோரிக் அமிலம், $HClO_3$ (Chloric acid) : பேரியம் குளோரேட்டை நீர்த்த சல்ஃபூரிக் அமிலத்தினால் சிதைத்து இவ்வமிலம் கரைசலாகப் பெறப்படுகிறது.

$$Ba(ClO_3)_2 + H_2SO_4 \rightarrow BaSO_4 \downarrow + 2HClO_3$$

பேரியம் சல்ஃபேட்டை வடிகட்டி நீக்கிய பிறகு, $HClO_3$ஐ வெற்றிடச் சூழ்நிலையில் அடர் சல்ஃபூரிக் அமிலத்தின் மேல் ஆவியாக்குதல் மூலம் 40%க்கு அடர்ப்பிக்கப்படுகிறது; இதற்கு மேல் அடர்ப்பித்தால் இது சிதைந்து பெர்குளோரிக் அமிலத்தைத் தருகிறது.

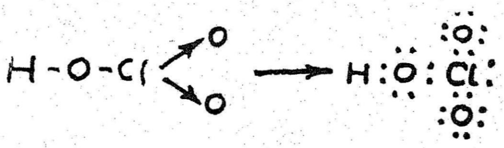
$$3HClO_3 \rightarrow HClO_4 + Cl_2 + 2O_2 + H_2O$$

பொட்டாசியம் குளோரேட்டை ஹைட்ரோ ஃபுளுவோசிலிசிக் அமிலத்துடன் வினைப்படுத்தினால், கரையாத பொட்டாசியம் ஃபுளுவோசிலிக்கேட்டும், கரையும் குளோரிக் அமிலமும் கிடைக்கின்றன.

$$2KClO_3 + H_2SiF_6 \rightarrow K_2SiF_6 \downarrow + 2HClO_3$$

இது ஒரு நிறமற்ற காரநெடியுடைய அமிலம். கரிமப் பொருள்கள் இதில் தீப்பிடித்து எரிகின்றன.

பொட்டாசியம் குளோரேட்டு, $KClO_3$ (Potassium chlorate) : இதைப்பற்றி விரிவாகப் பொட்டாசியம் பகுதியில் விளக்கப்பட்டுள்ளது. குளோரிக் அமிலத்தின் அமைப்புப் பின்வருமாறு :



பிணைப்புகளின் எண்ணிக்கை $= \frac{1}{2}(34 - 26) = 4$

பெர்குளோரிக் அமிலம், $HClO_4$ (Perchloric acid) : குளோரிக் அமிலத்தைச் சூரிய ஒளியில் காட்டினால் அது சிதைந்து பெர்குளோரிக் அமிலத்தைத் தருகிறது.

$$3HClO_3 \rightarrow HClO_4 + Cl_2 + 2O_2 + H_2O$$

இவ்வமிலத்தின் பொட்டாசியம் உப்பை 96% சல்ஃபூரிக் அமிலத்துடன் 10–20 மி.மீ. அழுத்தத்தில் 90–160-°ல் காய்ச்சி வடிப்பதன் மூலமும் $HClO_4$-ஐத் தயாரிக்கலாம். இதை 60 மி.மீ. அழுத்தத்தில் 60°-ல் மீண்டும் காய்ச்சி வடித்தலின் மூலம் தூய்மைப்படுத்தலாம். பொட்டாசியம் குளோரேட்டை வெப்பச் சிதைவுக்கு உட்படுத்தினால் $KClO_4$ உண்டாகிறது.

$$4KClO_3 \rightarrow 3KClO_4 + KCl$$

குளோரேட்டுகளை மின் ஆக்ஸிஜனேற்ற வினைக்கு உட்படுத்தியும் பெர்குளோரேட்டுகளைத் தயாரிக்கலாம்.

$$ClO_3^- + H_2O - 2e^- \rightarrow ClO_4^- + 2H^+$$

தற்காலத்தில் பிளாட்டின நேர் மின்முனைகளையும், காப்பர் எதிர் மின்முனைகளையும் பயன்படுத்தி, ஹைட்ரோ குளோரிக் அமிலத்தை மின் ஆக்ஸிஜனேற்ற வினைக்கு (electrolytic oxidation) உட்படுத்தி, $HClO_4$ தயாரிக்கப்படுகிறது.

$$4H_2O + HCl \rightarrow HClO_4 + 8H^+ + 8e$$

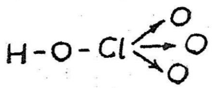
நீரற்ற அமிலம் நிறமற்ற பாகுத் தன்மையுடைய ஒரு திரவம்; கரிமப் பொருள்கள் இதில் தீப்பிடித்து எரிகின்றன. ஈரமான காற்றில் இவ்வமிலம் புகைகிறது. இது குளோரிக் அமிலத்தைப்போலச் சிறந்த ஆக்ஸிஜனேற்றியன்று; ஆனால் ஸிங்க், அயர்ன் ஆகியவற்றைக் கரைத்து அதனதன் பெர்குளோரேட்டைத் தருகிறது.

$$Zn + 2HClO_4 \rightarrow Zn(ClO_4)_2 + H_2$$

இவ்வமிலத்தின் சில்வர் உப்பு நீரில் கரையும்; இதன் மக்னீசியம் உப்பு ஒரு சிறந்த உலர்த்தியாகும்; மேலும் இது P_2O_5-ஐ போலக் கண்ணாடியுடன் ஒட்டாது. இவ்வமிலத்தின் பொட்டாசியம் உப்பு தனி ஆல்கஹாலில் கரைவது இல்லை; ஆகையினால் HCO_4-ஐ ஏதாவது ஒரு பொட்டாசியம் உப்புடன் ஆல்கஹால் உள்ள சூழ்நிலையில் சேர்த்தால் $KClO_4$ வீழ்படிவாகக் கிடைக்கிறது. எனவே, இம் முறையில் இதன் எடையைக் கண்டறியலாம்.

பெர்குளோரேட்டு, குளோரேட்டு ஆகிய இரண்டும் சில்வர் நைட்ரேட்டுடன் வீழ்படிவைத் தருவதில்லை. ஆனால், சல்ஃபர் டைஆக்ஸைடு அல்லது ஹைட்ரஜனைக் கொண்டு காரக் கரைசலில் குளோரேட்டு ஒன்றை மட்டும்தான் குளோரைடாக ஒடுக்க முடிகிறது. இப்பொழுது சில்வர் நைட்ரேட்டைச் சேர்த்தால் சில்வர் குளோரைடு வீழ்படிவு

கிடைக்கிறது. ஆகவே, இம்முறையில் குளோரேட்டையும் பெர்குளோரேட்டையும் வேறுபடுத்திக் கண்டறியலாம்.

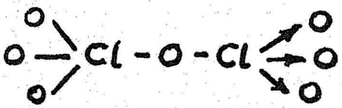


குளோரின் ஹெப்டாக்ஸைடு, Cl_2O_7 **(Chlorine heptoxide):** இது பெர்குளோரிக் அமிலத்தின் நீரிலி ஆகும். தூய பெர்குளோரிக் அமிலத்திலிருந்து P_2O_5ஐக் கொண்டு நீர் நீக்கம் செய்தால் இவ்வாக்ஸைடு கிடைக்கிறது.

$$2HClO_4 \rightarrow Cl_2O_7 + H_2O$$

இவ்வாக்ஸைடு ஆவியாகக்கூடிய நிறமற்ற எண்ணெய் போன்ற ஒரு திரவம். குளோரினுடைய ஆக்ஸைடுகளில் இது மிகவும் நிலையானது. இதைச் சூடு செய்யும்பொழுது வெடிக்கிறது.

அமைப்பு: Cl_2O_7-ல் காணப்படும் பிணைப்புகளின் எண்ணிக்கை $= \frac{1}{2}(72-56) = 8$.



குளோரின் டெட்ராக்ஸைடு, $(ClO_4)_x$ **(Chlorine tetroxide):** இவ்வாக்ஸைடு இருப்பதாகச் சரியாகத் தெரியவில்லை. அயோடினை, ஈத்தரில் கரைக்கப்பட்ட சில்வர் பெர்குளோரேட்டுடன் சேர்த்தால், குளோரின் டெட்ராக்ஸைடு உண்டாவதாகக் கருதப்படுகிறது.

$$2AgClO_4 + I_2 \rightarrow 2AgI + 2ClO_4$$

19-c. புரோமின்
(Bromine)

தோற்றம் : இது தாதுக்களில் சில்வர் அல்லது கார உலோகங்களின் புரோமைடுகளாகக் காணப்படுகிறது. சில கனிமங்களிலும் கடல் நீரிலும் இது மக்னீசியம் புரோமைடாகக் காணப்படுகிறது. கார்னலைட்டு கனிமத்தில் புரோமின் 0·2% இருக்கிறது. உலோக புரோமைடுகளிலிருந்து புரோமினைப் பின்வரும் முறைகளில் பெறலாம் :

(1) பொட்டாசியம் புரோமைடை, மாங்கனீசு டைஆக்ஸைடு, அடர்சல்ஃபூரிக் அமிலம் ஆகியவற்றுடன் சேர்த்துச் சூடு செய்வதன் மூலம் புரோமினைத் தயாரிக்கலாம்.

$$2KBr+MnO_2+3H_2SO_4 \rightarrow 2KHSO_4+MnSO_4+2H_2O+Br_2$$

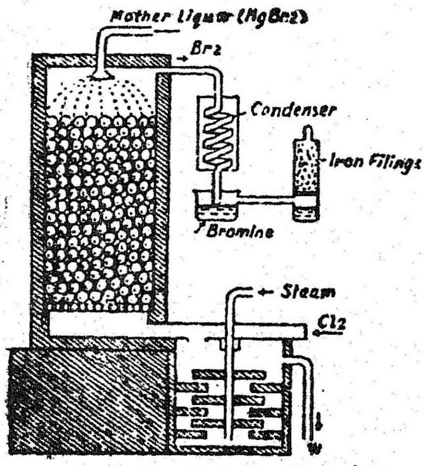
இம்முறை சோதனைச்சாலையில் புரோமினைப் பெறுவதற்குப் பயன் படுத்தப்படுகிறது.

(2) புரோமைடு கரைசலினுள் குளோரினைச் செலுத்தியும் புரோமினைப் பெறலாம்.

$$2KBr+Cl_2 \rightarrow 2KCl+Br_2$$
$$MgBr_2+Cl_2 \rightarrow MgCl_2+Br_2$$

பெருமளவில் தயாரித்தல் : (1) கார்னலைட்டின் பூரிதக் கரைசலில் ($MgCl_2 . KCl . 6H_2O$) இருந்து குளோரைடுகளைப் படிகமாக்குதல் முறையில் நீக்கிய பிறகு கிடைக்கும் மூலக்கரைசல் (mother liquor) இதற்காகப் பயன்படுத்தப்படுகிறது. சூடான மூலக் கரைசலைப் படத்தில் காட்டியபடி ஒரு கோபுரத்திலுள்ள பீங்கானுல் செய்யப்பட்ட பந்துகளின் ஊடே புகுந்து செல்லும்படி செய்யப்படுகிறது. கோபுரத்தின் அடிப்பாகத்திலிருந்து மேல்நோக்கியவாறு

குளோரின் வாயுவும் நீராவியும் செலுத்தப்படுகிறது. மேல்நோக்கிச் செல்லும் குளோரின் வாயு மூலக்கரைசலிலுள்ள மக்னீசியம் புரோமைடுடன் வினைப்படுவதால், புரோமின் விலக்கப்படுகிறது. விலக்கப்பட்ட புரோமின் கோபுரத்தின் மேல்பாகத்திலிருக்கும் வெளிச்செல்லும் குழாயின் வழியாகச் சென்று கம்பிச் சுருள் போன்ற அமைப்பைக் கொண்ட குளிர்கலத்தை அடைகிறது; அங்குக் குளிர்ச்சியினால் சுருங்கி, சிவப்புநிற திரவமாகக் கொள்கலத்தில் சேருகிறது. திரவமாகச் சுருங்காத எஞ்சிய புரோமின் வாயு ஈரமான அயர்ன் துகள்கள் வைக்கப்பட்டிருக்கும் ஒரு கோபுரத்தினுள் செல்கிறது. அங்கு புரோமின், அயர்ன் புரோமைடுகளாக மாறுகிறது.



Manufacture of bromine.

படம் 32.

மூலக்கரைசல் கோபுரத்தின் அடிப்பாகத்தை அடைந்ததும், படத்தில் காட்டியபடி ஒரு தொட்டியில் சேருகிறது. இத்தொட்டிக்குள், நீராவியைச் செலுத்துவதன் மூலம், மூலக்கரைசலில் கரைந்திருக்கும் புரோமின் வெளிப்படுத்தப்படுகிறது.

மேற்கண்ட முறையில் தயாரிக்கப்பட்ட புரோமினில் குளோரினும், அயோடினும் மாசுகளாக உள்ளன; இவைகளை நீக்குவதற்காக மாசுள்ள புரோமினை, பொட்டாசியம் புரோமைடு, ஸிங்க் ஆக்ஸைடு ஆகியவற்றுடன் சேர்த்துக் காய்ச்சி வடிக்கப்படுகிறது; பொட்டாசியம் புரோமைடு குளோரினை நீக்குகிறது. ஸிங்க் ஆக்ஸைடு அயோடினை நீக்குகிறது.

(2) **மின்பகுப்பு முறை :** கார்னலைட்டு கனிமத்திலிருந்து பெற்ற மூலக்கரைசலை மின்னாற் பகுத்தால் புரோமின் நேர் மின்முனையில் விலக்கப்படுகிறது. மின்னாற் பகுக்கும்பொழுது $MgBr_2$வுடன் சேர்ந்திருக்கும் $MgCl_2$ எல்லா புரோமினும் வெளிவரும் வரை பாதிக்கப்படுவதில்லை.

பண்புகள் : புரோமின், ஓர் ஆழ்ந்த சிவப்பு நிறமுடைய திரவம்; $-7°$-க்குக் குளிரச் செய்தால் பழுப்பு நிறமுள்ள திண்மம்

உண்டாகிறது. இது பொறுக்க முடியாத நெடியுடைய ஆவியைத் தருகிறது; உடம்பின் தோல்மீது பட்டால் இது காயத்தை உண்டாக்கும் தன்மையுடையது. புரோமின் வினைகளில் குளோரினை ஒத்திருந்தாலும், இதன் வினைகள் மெதுவாக நடைபெறுகின்றன. இதை 200°-க்குச் சூடு செய்தால்தான் சோடியம் உலோகத்துடன் சேருகிறது. இது போதுமான அளவு நீரில் கரைந்து புரோமின் நீரைத் தருகிறது. புரோமினுடைய பூரிதக் கரைசலை நன்றாகக் குளிரச்செய்தால் புரோமின் ஹைட்ரேட்டு, ($Br_2 . 8H_2O$) கிடைக்கிறது. இது ஹைட்ரஜனுடன் சேரும்பொழுது தீவிரமாக வினை நிகழ்வதில்லை; பிளாட்டினம் வேக மாற்றி இவ்வினையைத் துரிதப்படுத்துகிறது. இது பெரும்பாலும் எல்லா உலோகங்களுடனும், சல்ஃபர், பாஸ்பரஸ், ஆர்சினிக் ஆகிய அலோகங்களுடனும் வினைபுரிகிறது. புரோமின் ஒரு சிறந்த ஆக்ஸிஜனேற்றியாகும். குளிர்ந்த சோடியம் ஹைட்ராக்ஸைடுடன் $NaOBr$-யும், சூடான $NaOH$வுடன் $NaBrO_3$-யும் புரோமின் தருகிறது. இது அயோடினை KI-லிருந்து விலக்குகிறது. எனவே, இவ்வினையைப் பயன் படுத்தி புரோமினுடைய எடையைக் கண்டறியலாம்.

பயன்கள் : புரோமின் சேர்மங்கள் மருத்துவத்திலும், ஒளிப் படத் துறையிலும் பயன்படுகின்றன. மேலும் கரிம புரோமின் சேர்மங்களைத் தயாரிப்பதற்கு மிகவும் பயன்படுகிறது; இச்சேர்மங்களை சாயத்தொழிலில் மிகவும் பயன்படுத்துகிறார்கள்.

சேர்மங்கள்

ஹைட்ரோபுரோமிக் அமிலம், HBr (Hydrobromic acid): (1) புரோமினையும் ஹைட்ரஜனையும் பிளாட்டினம் வேகமாற்றியின்மீது செலுத்துவதன் மூலம் ஹைட்ரஜன் புரோமைடைப் பெறலாம்.

(2) குளோரைடை அடர் சல்ஃபூரிக் அமிலத்துடன் வினைப்படுத்தி HCl-ஐத் தயாரிப்பதுபோல, புரோமைடை அடர் H_2SO_4 உடன் வினைப் படுத்தி, தூய நிலையில் HBr-ஐத் தயாரிக்க முடியாது; இதற்குக் காரணம் முதலில் பெறப்பட்ட HBr அடர் சல்ஃபூரிக் அமிலத்தினால் ஏற்றம் அடைந்து புரோமினைத் தருவதேயாகும்.

$$KBr + H_2SO_4 \rightarrow KHSO_4 + HBr$$

$$2HBr + H_2SO_4 \rightarrow 2H_2O + SO_2 + Br_2$$

(3) சிவப்பு பாஸ்பரத்தை நீருடன் சேர்த்துப் பின் அதை புரோமினுடன் வினைப்படுத்துவதன் மூலம் HBr-ஐச் சிறந்த முறையில் தயாரிக்கலாம்.

$$2P + 5Br_2 + 8H_2O \rightarrow 10HBr + 2H_3PO_4$$

மேற்கண்ட வினை தீவிரமாக நடைபெறுகிறது. கிடைக்கும் ஹைட்ரோபுரோமிக் அமிலத்தின் ஆவியை U வடிவமான குழாயில் வைக்கப்பட்டிருக்கும் பாஸ்பரத்தினுள் செலுத்தப்படுகிறது; இதனால் HBr-வுடன் சேர்ந்திருக்கும் புரோமின் நீக்கப்படுகிறது. ஹைட்ரஜன் சல்ஃபைடு அல்லது சல்ஃபர் டைஆக்ஸைடை புரோமின் நீரினுள் செலுத்துவதன் மூலமும் ஹைட்ரோபுரோமிக் அமிலத்தைத் தயாரிக்கலாம்.

பண்புகள்: இது ஒரு நிறமற்ற புகையக்கூடிய வாயு; நீரில் நன்றாகக் கரைகிறது. இது 126°-ல் கொதிக்கக்கூடிய நிலையான கொதி கலவையைத் தருகிறது; இதில் 48% HBr இருக்கிறது. காரங்களுடன் இது புரோமைடு உப்புகளைத் தருகிறது. புரோமின் ஆவியைச் சூடான அடர் KOH கரைசலினுள் செலுத்தினால் KBr, $KBrO_3$ ஆகியவைகள் கிடைக்கின்றன.

$$3Br_2+6KOH \rightarrow 5KBr+KBrO_3+3H_2O$$

$$2KBrO_3 \xrightarrow{\triangle} 2KBr+3O_2$$

சில்வர், காப்பர் (I), மெர்குரி (I) லெட் ஆகியவற்றின் புரோமைடுகள் தவிர பெரும்பாலும் மற்ற எல்லா புரோமைடுகளும் நீரில் கரைகின்றன. சாயப் பொருள்கள் தயாரிக்கவும் எத்திலின் புரோமைடைத் தயாரிக்கவும் புரோமின் பயனாகிறது. KBr அல்லது $NaBr$ மருத்துவத்தில் தூக்கத்தைத் தரும் மருந்தாகப் பயன்படுகிறது.

ஆக்ஸைடுகள்
(Oxides)

புரோமின் மோனாக்ஸைடு, Br_2O (Bromine monoxide): இது குளோரின் மோனாக்ஸைடை ஒத்துக் காணப்படுகிறது. புரோமின் ஆவியை உலர்ந்த மெர்குரி ஆக்ஸைடுமீது 60°-ல் செலுத்தினால் புரோமின் மோனாக்ஸைடு உண்டாகிறது.

$$HgO+2Br_2 \rightarrow HgBr_2+Br_2O$$

இது ஒரு நிலையற்ற வாயு; குணங்களில் Cl_2O-ஐ ஒத்துக் காணப்படுகிறது. இது கார்பன் டெட்ரா குளோரைடில் பச்சை நிறக் கரைசலைத் தருகிறது.

புரோமின் டைஆக்ஸைடு, BrO_2 (Bromine dioxide): குறைக்கப்பட்ட அழுத்தத்தில், குறைந்த வெப்ப நிலையில், புரோமினும் ஆக்ஸிஜனும் கலந்த கலவையை மின் இறக்கலுக்கு உட்படுத்தி இவ்வாக்ஸைடு முதன் முதலாக 1947ஆம் ஆண்டில் தயாரிக்கப்பட்டது.

இது ஒரு மஞ்சள் நிறத் திண்மம். $-40°$-க்குக் குறைந்த வெப்ப நிலையில் நிலையாக உள்ளது. இது $0°$-ல் சிதைகிறது.

ட்ரைபுரோமின் ஆக்டாக்ஸைடு, Br_3O_8 **(Tribromine oxide):** தூய ஓஸோனைத் தூய புரோமினுடன் $-5°$-ல் குறைந்த அழுத்தத்தில் வினைப்படுத்தினால் இது கிடைக்கிறது. இது ஒரு வெண்மையான இருவித படிக உருவத்தினையுடைய (dimorphous) திண்மம். காரக் கரைசலுடன் வினைப்பட்டு இது புரோமைடு ஹைப்போ புரோமைட்டு, புரோமேட்டு ஆகியவைகளைத் தருகிறது.

ஆக்ஸி அமிலங்கள்
(Oxyacids)

ஹைப்போ புரோமஸ் அமிலம், $HBrO$ (Hypo-bromous acid): ஹைப்போ குளோரஸ் அமிலத்தைத் தயாரிப்பது போலவே இதுவும் தயாரிக்கப்படுகிறது. மெர்குரிக் ஆக்ஸைடை புரோமின் நீருடன் வினைப்படுத்தினால் இவ்வமிலம் உண்டாகிறது.

$$HgO+H_2O+2Br_2 \rightarrow HgBr_2+2HBrO$$

இவ்வமிலமும் $HClO$-ஐப் போல ஆக்ஸிஜனேற்றியாகவும், நிறம் நீக்கியாகவும் செயல்புரிகிறது. இதன் உப்புகளைப் பெறுவதற்கு புரோமின் குளிர்ந்த காரக் கரைசலுடன் சேர்க்கப்படுகிறது.

$$2NaOH+Br_2 \rightarrow NaBr+NaBrO+H_2O$$

சோடியம் ஹைப்போபுரோமைட்டு நிலையற்றதாக இருப்பதால், இது எளிதில் சோடியம் புரோமேட்டாக மாறுகிறது.

$$3NaBrO \rightarrow 2NaBr+NaBrO_3$$

புரோமின் ஆவி உலர்ந்த $Ca(OH)_2$வுடன் வினைப்படும்பொழுது சலவைத் தூளை ஒத்த சிவப்பு நிறத் தூளை உண்டாக்குகிறது.

புரோமஸ் அமிலம், $HBrO_2$ (Bromous acid): அடர் சில்வர் நைட்ரேட்டுக் கரைசலை அதிக அளவு புரோமின் நீருடன் வினைப் படுத்தினால், புரோமஸ் அமிலம் உண்டாகிறது.

$$AgNO_3+H_2O+Br_2 \rightarrow HBrO+AgBr+HNO_3$$
$$2AgNO_3+HBrO+H_2O+Br_2 \rightarrow HBrO_2+2AgBr+2HNO_3$$

இவ்வமிலம் மிகவும் நிலையானது; ஆனால், ஹைப்போபுரோமைட்டு களைச் சிதைக்கும்பொழுது, இவ்வமிலத்தின் உப்பான புரோமைட்டு கள் கிடைக்கின்றன.

$$2NaBrO \rightarrow NaBrO_2+NaBr$$

புரோமைட்டுகள், யூரியா அல்லது அம்மோனியாவைச் சிதைக்கின்றன; இக்குணத்தில் இவைகள் ஹைப்போபுரோமைட்டுகளிலிருந்து மாறுபட்டுக் காணப்படுகின்றன; ஆர்சினைட்டுகளை ஆர்சினேட்டுகளாக ஏற்றம் அடையச் செய்வதில் இவைகள் புரோமேட்டுகளினின்று மாறுபட்டிருக்கின்றன.

புரோமிக் அமிலம், $HBrO_3$ (Bromic acid): குளோரினை புரோமின் நீரினுள் செலுத்தி இவ்வமிலத்தைப் பெறலாம்.

$$Br_2+5Cl_2+6H_2O \rightarrow 2HBrO_3+10HCl$$

சில்வர் புரோமேட்டை புரோமின் நீருடன் வினைப்படுத்துவதன் மூலமும் $HBrO_3$-ஐத் தயாரிக்கலாம்.

$$5AgBrO_3+3Br_2+3H_2O \rightarrow 5AgBr+6HBrO_3$$

இவ்வமிலம் ஓஸோனைப் போன்ற மணத்தைப் பெற்றிருக்கிறது. இதைச் சூடு செய்தால் புரோமினாகவும் ஆக்ஸிஜனாகவும் சிதைகிறது. சல்ஃபர் டைஆக்ஸைடு, ஹைட்ரஜன் சல்ஃபைடு ஆகியவை இதை புரோமினாக ஒடுக்குகின்றன.

$$5SO_2+2HBrO_3+4H_2O \rightarrow 5H_2SO_4+Br_2$$

$$5H_2S+2HBrO_3 \rightarrow 6H_2O+5S+Br_2$$

புரோமிக் அமிலத்தின் உப்பான, புரோமேட்டைப் பெறுவதற்கு, புரோமினைச் சூடான காரக் கரைசலுடன் வினைப்படுத்த வேண்டும்.

$$6KOH+3Br_2 \rightarrow 5KBr+KBrO_3+3H_2O$$

புரோமேட்டு, ஹைட்ரோ குளோரிக் அமிலத்துடன் வினைப்படும் பொழுது புரோமினை விலக்குகிறது.

$$2KBrO_3+12HCl \rightarrow 2KCl+Br_2+5Cl_2+6H_2O$$

19-d. அயோடின்
(Iodine)

தோற்றம்: கோர்ட்டியஸ் (Courtios) என்பவர் இதை முதன் முதலாக 1811ஆம் ஆண்டில் கண்டுபிடித்தார். முன்பெல்லாம் கடலில் காணப்படும் தாவரங்களை எரித்துக் கிடைக்கும் சாம்பலிலிருந்து அயோடின் தயாரிக்கப்பட்டது; ஆனால், தற்பொழுது கால்ச்சி (Caliche) என்று சொல்லப்படும் சிலி சால்ட் பீட்டரிலிருந்து (Chile salt petre) இது தயாரிக்கப்படுகிறது.

பெருமளவில் தயாரித்தல்: (1) கடலில் காணப்படும் உபயோக மற்ற தாவரங்களைச் (sea weeds) சேகரித்து, எரித்துச் சாம்பலாக்கப் படுகிறது. இந்தச் சாம்பலை கெல்ப் (kelp) என்பர்; இது பின் நீரில் கரைக்கப்படுகிறது; கரைசலில் குளோரைடுகள், சல்ஃபேட்டுகள், கார்பனேட்டுகள் ஆகியவற்றுடன் கார அயோடைடுகளும் புரோமைடு களும் சேர்ந்து இருக்கின்றன; முதல் மூன்று வகையான உப்புகள் பின்னப் படிகமாக்கல் முறையில் நீக்கப்படுகின்றன. இப்பொழுது கரைசலில் அயோடைடுகளும் புரோமைடுகளும் எஞ்சியிருக்கும். இத்துடன் மாங்கனீசு டைஆக்ஸைடு, அதிக அளவில் சல்ஃபூரிக் அமிலம் ஆகியவற்றைச் சேர்த்து, வார்ப்பிரும்பு வாலைகளில் சூடு படுத்தப்படுகிறது; ஆவியாகக் கிளம்பி வெளிவரும் அயோடினை அலூடல்கள் (Aludels) என்று அழைக்கப்படும் கலன்களில் சுருங்கச் செய்து சேகரிக்கப்படுகிறது. பதங்கமாதல் முறையில், கிடைத்த அயோடின் தூய்மைப்படுத்தப்படுகிறது.

$$2NaI+H_2SO_4 \rightarrow NaHSO_4+2HI$$

$$2HI+MnO_2+H_2SO_4 \rightarrow MnSO_4+2H_2O+I_2$$

(2) **கால்ச்சியிலிருந்து தயாரித்தல்:** சிலி சால்ட் பீட்டரில் சோடியம் அயோடேட்டு 0·5% அளவிற்குக் காணப்படுகிறது. இதன் கரைசலுடன் சோடியம் பைசல்ஃபைட்டைச் சேர்த்தால் அயோடின் வீழ்படிவாக்கப்படுகிறது.

$$2NaIO_3+5NaHSO_3 \rightarrow 3NaHSO_4+2Na_2SO_4+H_2O+I_2\downarrow$$

கால்ச்சியை நீர்த்த சல்ஃப்யூரிக் அமிலத்துடன் வினைப்படுத்தி, பின் சோடியம் பைசல்ஃபைட்டுடன் வினைப்படுத்துவதன் மூலமும் அயோடினைப் பெறலாம். இம்முறையில் பின்வருமாறு வினைகள் நிகழ்கின்றன :

$$HIO_3+3H_2SO_3 \rightarrow 3H_2SO_4+HI$$
$$HIO_3+5HI \rightarrow 3H_2O+3I_2\downarrow$$

வாணிப முறையில் தயாரிக்கப்பட்ட அயோடினில், அயோடின் குளோரைடும் (ICl) அயோடின் புரோமைடும் (IBr) சேர்ந்து காணப்படுகின்றன ; அயோடினைத் திரும்பத் திரும்ப பதங்கமாதல் முறைக்கு உட்படுத்தினாலும் இவைகளை நீக்க முடிவதில்லை ; பொட்டாசியம் அயோடைடின் மேல் பதங்கமாதலைச் செய்தால், குளோரின் KI-வுடன் வினைப்பட்டு அயோடினை விலக்குகிறது. இவ்வாறு செய்வதனால் பெரும்பான்மையான மாசுகள் நீக்கப்படுகின்றன.

$$ICl+KI \rightarrow KCl+I_2$$

சோதனைச் சாலையில் அயோடினை KI கரைசலில் கரைத்து, பின் அதிக நீரைச் சேர்ப்பதன் மூலம் அயோடினை வீழ்படிவாக்கி மேலும் தூய்மைப் படுத்தப்படுகிறது.

பொட்டாசியம் அயோடைடுவிலிருந்து அயோடினை விலக்குதல் : (a) நடுநிலைத் தன்மையுடைய பொட்டாசியம் அயோடைடு கரைசலுடன் காப்பர் சல்ஃபேட்டைச் சேர்த்தல்,

$$2CuSO_4+4KI \rightarrow 2K_2SO_4+Cu_2I_2+I_2\downarrow$$

(b) அமில நிலையில் பொட்டாசியம் பெர்மாங்கனேட்டு அல்லது பொட்டாசியம் டைகுரோமேட்டுக் கரைசலை KIவுடன் சேர்த்தல்,

$$2KMnO_4+16HCl+10KI \rightarrow 12KCl+2MnCl_2+8H_2O+5I_2\downarrow$$

(c) ஹைட்ரோ குளோரிக் அமிலம் கலந்த $FeCl_3$ கரைசலைப் பொட்டாசியம் அயோடைடுடன் வினைப்படுத்துதல்,

$$2FeCl_3+2HI \rightarrow 2FeCl_2+2HCl+I_2\downarrow$$

விலக்கப்படும் அயோடினை ஹைப்போ கரைசலுடன் தரம் பார்க்க முடியுமாதலால், மேற்கண்ட வினைகள் பருமனறி பகுப்பில் பயன்படுத்தப்படுகின்றன.

பண்புகள் : அயோடின் பொலிவுடைய கருநிறப் படிகங்களாக இருக்கிறது. இதன் உருகுநிலை $-114°$; கொதிநிலை $-184°$; ஆனால், இதன் உருகு நிலைக்குக் குறைந்த வெப்ப நிலையிலேயே இது விரைவாக ஆவியாக மாறிவிடுகிறது. அயோடின் நீரில் மிகக் குறைந்த அளவி

லேயே கரைகிறது; ஆனால், இது பொட்டாசியம் அயோடைடுக் கரைசலில் எளிதில் கரைகிறது; கரைசலில் அயோடின் KI_3 ஆகக் காணப்படுகிறது. அயோடினுடைய சில முக்கியமான வினைகள் பின்வருமாறு :

(a) அயோடின் குளிர்ந்த நீர்த்த $NaOH$வுடன் வினைப்பட்டு ஹைப்போ அயோடைட்டு மற்று அயோடைடையும் உண்டாக்குகிறது; கரைசல் வெளிறிய மஞ்சள் நிறத்தை அடைகிறது.

$$2NaOH + I_2 \rightarrow NaI + NaIO + H_2O$$

ஆனால், சூடான அடர் $NaOH$ கரைசலுடன் வினைப்படும்பொழுது சோடியம் அயோடேட்டு உண்டாகிறது; அயோடின் கரைசல் நிறத்தை இழக்கிறது.

$$6NaOH + 3I_2 \rightarrow 5NaI + NaIO_3 + 3H_2O$$

(b) அயோடினை $KClO_3$வுடன் சேர்த்துச் சூடு செய்தால் பொட்டாசியம் அயோடேட்டு கிடைக்கிறது.

$$2KClO_3 + I_2 \rightarrow 2KIO_3 + Cl_2$$

(c) குளோரினை அயோடின்மீது செலுத்தினால், முதலில் கருநிற அயோடின் மோனோகுளோரைடு திரவமும் (ICl), முடிவில் மஞ்சள் நிற ட்ரைகுளோரைடு திண்மமும் (ICl_3) கிடைக்கின்றன.

(d) அயோடின் கரைசலினுள் ஹைட்ரஜன் சல்ஃபைடு வாயுவைச் செலுத்தினால் சல்ஃபர் வீழ்படிவாகக் கிடைக்கிறது.

$$H_2S + I_2 \rightarrow 2HI + S \downarrow$$

(e) சோடியம் தயோசல்ஃபேட்டைச் சேர்த்தால் அயோடின் கரைசலின் நிறம் நீக்கப்படுகிறது; சோடியம் டெட்ராதயோனேட்டு உண்டாகிறது.

$$2Na_2S_2O_3 + I_2 \rightarrow 2NaI + Na_2S_4O_6$$

(f) ஆர்சினியஸ் அமிலம் அயோடின் கரைசலை நிறமற்றதாகச் செய்கிறது.

$$[I_2 + H_2O \rightarrow 2HI + O] \times 2$$
$$As_2O_3 + 2[O] \rightarrow As_2O_5$$

$$As_2O_3 + 2H_2O + 2I_2 \rightarrow As_2O_5 + 4HI$$

(g) அமிலம் கலந்த ஸ்டேனஸ் குளோரைடு கரைசலும், அயோடின் கரைசலின் நிறத்தைப் போக்குகிறது.

$$SnCl_2 + 2HCl + I_2 \rightarrow SnCl_4 + 2HI$$

(h) புதியதாகத் தயாரிக்கப்பட்ட HgOவுடன் அயோடின் கரைசல் வினைப்படும்பொழுது ஹைப்போ அயோடஸ் அமிலம் உண்டாகிறது.

$$2HgO + 2I_2 + H_2O \rightarrow HgI_2 + HgO + 2HIO$$

(i) அயோடினை ஆல்கஹால் காரம் ஆகியவற்றுடன் சேர்த்து இலேசாகச் சூடுசெய்தால் அயோடபாரம் கிடைக்கிறது.

$$C_2H_5OH + 6KOH + 4I_2 \rightarrow CHI_3 + HCOOK + 5KI + 5H_2O$$

(j) அபூரித எண்ணெய்கள் அயோடினை உறிஞ்சிக்கொள்கின்றன; ஆகவே, இப் பண்பு எண்ணெய்களின் அயோடின் மதிப்பைக் கண்டறியப் பயன்படுகிறது.

$$RHC = CHR' + I_2 \rightarrow RHIC.CIHR'$$

(k) நீர், சிவப்பு பாஸ்பரஸ் ஆகியவற்றுடன் அயோடின் வினைப்படும்பொழுது ஹைட்ரோஅயோடிக் அமிலம் உண்டாகிறது.

$$2P + 5I_2 + 8H_2O \rightarrow 10HI + 2H_3PO_4$$

அயோடின் பெரும்பாலும் மருத்துவத்தில் பயன்படுகிறது; அயோடின் டிஞ்சர், அயோடபாரம், சாயங்கள் ஆகியவற்றைத் தயாரிப்பதற்கும், இதன் சில்வர் உப்புகள் செயற்கை முறையில் மழையை உண்டாக்குவதற்கும் பயன்படுகின்றன; மேலும் ஒளிபடத் துறையிலும் அயோடின் பயன்படுகிறது.

ஹைட்ரியோடிக் அமிலம் (HI) (hydriodic acid): ஹைட்ரோபுரோமிக் அமிலத்தைத் தயாரித்ததுபோலவே இதையும் தயாரிக்கலாம். அயோடினை (20 பாகங்கள்), சிவப்பு பாஸ்பரஸ் (1 பாகம்), நீர் (15 பாகங்கள்) ஆகியவற்றுடன் வினைப்படுத்துதல் மூலம் HI-ஐச் சிறந்த முறையில் தயாரிக்கலாம்.

$$2P + 5I_2 + 8H_2O \rightarrow 10HI + 2H_3PO_4$$

பாஸ்பாரிக் அமிலத்துடன் பொட்டாஸியம் அயோடைடை வினைப்படுத்தியும் இதைப் பெறலாம். இது ஒரு நிறமற்ற ஈரக் காற்றில் புகையக்கூடிய வாயு; நீரில் நன்ருகக் கரையும். இதனுடைய நிலையான கொதிகலவையில் இவ்வமிலம் 57% ஆக இருக்கிறது. HI ஒரு வீரியமுள்ள ஒடுக்கி. இதை எளிதில் ஆக்ஸிஜன், H_2O_2, பெர்சல்ஃபேட்டு, HNO_3, நைட்ரேட்டுகள் ஆகியவை ஏற்றம் அடையச் செய்கின்றன.

பொட்டாசியம் அயோடைடு அயோடினிலிருந்து தயாரிக்கப்படுகிறது. அயோடினை அயர்னுடன் வினைப்படுத்திக் கிடைக்கும் அயர்ன் அயோடைடு K_2CO_3வுடன் வினைப்படுத்தப்படுகிறது.

$$I_2 + Fe \rightarrow FeI_2$$

$$FeI_2 + K_2CO_3 \rightarrow FeCO_3 + 2KI$$

கரையாத $FeCO_3$-ஐ வடிகட்டி நீக்கப்படுகிறது. எல்லா அயோடைடு கரைசல்களும் சில்வர் நைட்ரேட்டுடன் மஞ்சள் நிற வீழ்படிவைத் (AgI) தருகின்றன. இவைகள் மெர்குரிக் குளோரைடுடன் சிவப்புநிற (HgI_2) வீழ்படிவை உண்டாக்குகின்றன.

ஆக்ஸைடுகள்

அயோடின் டைஆக்ஸைடு, IO_2 (I_2O_4) **(Iodine dioxide):** சூடான அடர் சல்ஃபூரிக் அமிலத்தை ஹைட்ரோ அயோடிக் அமிலத்துடன் வினைப்படுத்தி இது பெறப்படுகிறது. அயோடினைக் குளிர்ந்த நைட்ரிக் அமிலத்துடன் வினைபுரியச் செய்வதன் மூலமும் இதைத் தயாரிக்கலாம். இது ஒரு மஞ்சள் நிறமுடைய திண்மம்; சூடு செய்தால் சிதைந்து அயோடின் பென்டாக்ஸைடைத் தருகிறது.

$$5I_2O_4 \rightarrow 4I_2O_5 + I_2$$

இவ்வாக்ஸைடு காரக் கரைசலில் கரைந்து அயோடைடையும், அயோடேட்டையும் தருகிறது; இதை அயோடைல் அயோடேட்டு $IO^+(IO_3)^-$ எனவும் கருதலாம்.

அயோடின் அயோடேட்டு, I_4O_9 **(Iodine iodate):** அயோடிக் அமிலத்தை அடர் பாஸ்பாரிக் அமிலத்துடன் சேர்த்துச் சிறிது சூடு செய்தால் இவ்வாக்ஸைடு உண்டாகிறது. குளோரோபாரத்தில் கரைந்த அயோடினை ஓஸோனுடன் வினைப்படுத்துவதன் மூலமும் இதைத் தயாரிக்கலாம். இது ஒரு வெளிறிய மஞ்சள் நிறமுடைய நீர்க்கும் பொருள். ஹைட்ரோகுளோரிக் அமிலத்துடன் இதன் வினை பின்வருமாறு:

$$I_4O_9 + 18HCl \rightarrow 4ICl + 9H_2O + 7Cl_2$$

அயோடின் டெட்ராக்ஸைடு, IO_4 **(Iodine tetroxide):** இவ்வாக்ஸைடு இருப்பதற்கு இன்னும் சரியான சான்றுகள் இல்லை; இருப்பினும், சில்வர் பெர்குளோரேட்டு அயோடினுடன் வினைப்படும் போது இவ்வாக்ஸைடு உண்டாவதாகக் கருதப்படுகிறது.

$$2AgClO_4 + I_2 \rightarrow 2ClO_4 + 2AgI$$
$$2ClO_4 + I_2 \rightarrow 2IO_4 + Cl_2$$

அயோடின் பென்டாக்ஸைடு, I_2O_5 **(Iodine pentoxide):** இது அயோடிக் அமிலமாகக் காணப்படுகிறது.

$$I_2O_5 + H_2O \rightarrow 2HIO_3$$

அயோடிக் அமிலத்தை 170°-ல் சூடு செய்து இவ்வாக்ஸைடு பெறப்படுகிறது. இதைச் சிறந்த முறையில் தயாரிப்பதற்கு அயோடினைப் புகையும் நைட்ரிக் அமிலத்துடன் 70—80°-ல் சூடு செய்யவேண்டும்.

$$2HIO_3 \rightarrow I_2O_5 + H_2O$$

இது ஒரு நிறமற்ற, மணமற்ற, படிகவடிவுள்ள பொருள்; நீரில் கரைந்து அயோடிக் அமிலத்தைத் தருகிறது. கார்பன் மோனுக்ஸைடு இதை அயோடினுக ஒடுக்குகிறது; ஆனால், ஹைட்ரஜனுல் இது ஒடுக்கப்படுவதில்லை.

$$I_2O_5+5CO \rightarrow I_2+5CO_2\uparrow$$

ஆக்ஸிஅமிலங்கள்
(Oxyacids)

ஹைப்போஅயோடஸ் அமிலம், HIO (Hypoiodous acid): அயோடினைப் புதியதாக வீழ்படிவாக்கப்பட்ட ஈரமான மெர்குரி ஆக்ஸைடுடன் வினைப்படுத்தி, $HClO$-ஐத் தயாரிப்பதுபோலவே இதையும் தயாரிக்கலாம்.

$$HgO+H_2O+2I_2 \rightarrow HgI_2+2HIO$$

இவ்வமிலம் நிலையற்றது; எனவே, சிதைந்து ஹைட்ரோ அயோடிக் அமிலத்தையும், அயோடிக் அமிலத்தையும் தருகிறது. அயோடினை KOH கரைசலுடன் குளிர்ந்த நிலையில் வினைப்படுத்திஞல் பொட்டாசியம் ஹைப்போஅயோடைடு பொட்டாசியம் அயோடைடுடன் கிடைக்கிறது.

$$2KOH+I_2 \rightarrow KIO+H_2O+KI$$

ஆனால், கரைசலைச் சூடுசெய்தால் KIO_3 உண்டாகிறது.

$$3KIO \rightarrow 2KI+KIO_3$$

இவ்வமிலத்தின் ஈரியல்பு தன்மை பின்வரும் சமநிலையிலிருந்து நன்கு புலனுகும்.

$$I^++OH^- \rightleftharpoons H^++OI^-$$

அயோடிக் அமிலம், HIO_3 (Iodic acid): அயோடினுடைய ஆக்ஸி அமிலங்களுள் இதுவே மிகவும் நிலையானது. கொதி வெப்ப நிலையில் அயோடினை அடர் நைட்ரிக் அமிலத்துடன் வினைப்படுத்தி இது பெறப்படுகிறது.

$$10HNO_3+I_2 \rightarrow 2HIO_3+10NO_2+4H_2O$$

ஆவியாக்குதல் மூலம் HNO_3 நீக்கப்படுகிறது; 200°-க்குச் சூடு செய்து பின் சிறிதளவு நீரில் கரைத்து ஆக்ஸைடு நீக்கப்படுகிறது. கிடைக்கும் பாகு போன்ற திரவத்தைக் குளிரச் செய்தால் அயோடிக் அமிலம் படிக வடிவத்தில் கிடைக்கிறது. அயோடினைக் குளோரிக் அமிலத்துடன் சேர்த்து ஆவியாக்கிஞல் HIO_3 உண்டாகிறது.

$$2HClO_3+I_2 \rightarrow 2HIO_3+Cl_2$$

அயோடினை நீரில் தொங்கச்செய்து அதனுள் குளோரின் வாயுவைச் செலுத்தியும் இவ்வமிலத்தைப் பெறலாம்.

$$I_2+5Cl_2+6H_2O \rightarrow 2HIO_3+10HCl$$

தேவையான அளவு நீர்த்த சல்ஃபூரிக் அமிலத்தை பேரியம் அயோடேட்டுடன் சேர்ப்பதன் மூலமும் இதைத் தயாரிக்கலாம்.

$$Ba(IO_3)_2+H_2SO_4 \rightarrow BaSO_4\downarrow+2HIO_3$$

பண்புகள் : இவ்வமிலம் நிறமற்ற படிகங்களைத் தருகிறது. நீரில் நன்ருகக் கரையக்கூடியது; ஆனால், நீர்க்கும் பொருளன்று. இது ஓர் ஆக்ஸிஜனேற்றி: (உ-ம்.) சல்ஃபர் டைஆக்ஸைடை சல்ஃபூரிக் அமிலமாகவும், H_2S-ஐ சல்ஃபராகவும் ஏற்றம் அடையச் செய்கிறது.

$$2HIO_3+5SO_2+4H_2O \rightarrow I_2+5H_2SO_4$$

$$2HIO_3+5H_2S \rightarrow I_2+6H_2O+5S$$

காப்பர், சில்வர் ஆகிய உலோகங்கள் இவ்வமிலத்தில் கரைகின்றன; ஆனால் டின், லெட், கோல்டு, பிளாட்டினம் ஆகியவை கரைவதில்லை. திண்ம அமிலம், கரி, சல்ஃபர், பாஸ்பரஸ் ஆகியவற்றுடன் சூடு செய்யும்பொழுது தீப்பிடித்து எரிகிறது.

அயோடேட்டுகள் (Iodates): இவ்வமிலத்தின் உப்புகளான அயோடேட்டுகள் புரோமேட்டுகளைவிட நிலையானவை. அயோடினைச் சூடான KOH கரைசலுடன் வினைப்படுத்தினுல் பொட்டாசியம் அயோடேட்டு உண்டாகிறது.

$$6KOH+3I_2 \rightarrow 5KI+KIO_3+3H_2O$$

இதைச் சிறந்த முறையில் தயாரிப்பதற்கு அயோடினை அடர் பொட்டாசியம் குளோரேட்டுக் கரைசலுடன் சேர்த்துச் சூடு செய்யப் படுகிறது.

$$2KClO_3+I_2 \rightarrow 2KIO_3+Cl_2$$

சில்வர் அயோடேட்டு வெண்மையான நிறமுடையது; நீர்த்த நைட்ரிக் அமிலத்தில் கரைவதில்லை. அயோடிக் அமிலத்தின் காரத்துவம் ஒன்ருக இருந்தபோதிலும் இது இயல்பான, மற்றும் அமிலத் தன்மையான என்ற இரண்டு வகையான உப்புகளைத் தருகிறது:

இயல்பான பொட்டாசியம் அயோடேட்டு KIO_3 (normal salt)
பொட்டாசியம் ஹைட்ரஜன் அயோடேட்டு $KH(IO_3)_2$ (acid salt)
பொட்டாசியம் டைஹைட்ரஜன் அயோடேட்டு $KH_2(IO_3)_3$ (diacidic salt)

அயோடைடு, அயோடேட்டு ஆகியவை கலந்த கலவையின் கரைசலை ஹைட்ரோ குளோரிக் அமிலத்துடன் வினைப்படுத்தும்போது விலக்கப்படும் அயோடினைத் திறன் தெரிந்த $Na_2S_2O_3$ கரைசலுடன் தரம் பார்த்தலின் மூலம் ஹைட்ரஜன் அயனியின் திறனைக் (strength of H^+) கண்டறியலாம்.

$$5KI+KIO_3+6HCl \rightarrow 3I_2+3H_2O+6KCl$$

பெர் அயோடிக் அமிலம், HIO_4 (Per iodic acid): பெர் அயோடிக் அமிலம் பெர்குளோரிக் அமிலத்தைப் போலல்லாமல் நீரை ஏற்கும் தன்மையை அதிக அளவில் பெற்றிருக்கிறது. பெர் அயோடிக் அமிலம் (H_5IO_6) நிலையாகக் காணப்படுகிறது.

$$HIO_4+2H_2O \rightarrow H_5IO_6$$

பெர்அயோடிக் அமிலங்கள் நான்கு வகையான வாய்பாடுகளைக் கொண்டவைகளாகக் காணப்படுகின்றன; அவைகளும் அவற்றின் உப்புகளும் :

(meta)	மெட்டா பெர்அயோடிக் அமிலம், HIO_4	KIO_4, $AgIO_4$
(dimeso)	டைமீசோ பெர்அயோடிக் அமிலம், $H_4I_2O_9$	$Na_4I_2O_9$, $Ag_4I_2O_9$
(meso)	மீசோ பெர்அயோடிக் அமிலம், H_3IO_5	Ag_3IO_5
(para)	பாரா பெர்அயோடிக் அமிலம், H_5IO_6	Ag_5IO_6

அயோடின் ஹெப்டாக்ஸைடை நீரிலியாகக் கொள்வோமேயானால், மேற்கண்ட பெர்அயோடிக் அமிலங்களின் வாய்பாடுகளைப் பெறும் விதத்தைப் பின்வருமாறு குறிக்கலாம் : I_2O_7-வும் முறையே 1, 2, 3 மற்றும் 5 நீர் மூலக்கூறுகளும் இணைந்து நான்குவித பெர்அயோடிக் அமிலங்கள் பெறப்படுகின்றன.

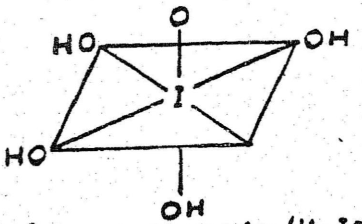
I_2O_7

$\downarrow H_2O$ $2HIO_4$ $\downarrow 2H_2O$ $H_4I_2O_9$ $\downarrow 3H_2O$ $2H_3IO_5$ $\downarrow 5H_2O$ $2H_5IO_6$

பெர்அயோடிக் அமிலங்களுள் மிக முக்கியமானது பேரா பெர் அயோடிக் அமிலமாகும். இதைச் சிறந்த முறையில் தயாரிப்பதற்கு, குளோரின், சில்வர் மீசோ பெர்அயோடேட்டுடன் வினைப்படுத்தப் படுகிறது.

$$4Ag_3IO_5+6Cl_2+10H_2O \rightarrow 4H_5IO_6+12AgCl\downarrow+3O_2$$

இது ஒரு நிறமற்ற நீர்க்கும் திண்மம் (deliquescent solid) நீரில் எளிதில் கரையக்கூடியது. ஆனால், ஆல்கஹாலில் மிகக் குறைந்த அளவிலேயே கரைகிறது. இது அயோடிக் அமிலத்தைவிட வீரியமான ஆக்ஸிஜனேற்றி; இதை சல்ஃபைட்டுகள் அயோடேட்டாகக் குறைக்கிறது. 138°இல் பாரா பெர்அயோடிக் அமிலம் சிதைந்து அயோடின் பென்டாக்ஸைடைத் தருகிறது. இவ்வமிலத்தின் நிறமற்ற படிகங்கள் எண்முக வடிவில் காணப்படுகின்றன.



எண்முக அமைப்பு (H_5IO_6)

இவ்வமிலத்தின் உப்பான டைசோடியம் பாரா பெர் அயோடேட் டைப் ($Na_2H_3IO_6$) பெறுவதற்கு அயோடினும் சோடியம் ஹைட்ராக் ஸைடும் சேர்ந்த கொதிக்கும் கரைசலினுள் குளோரின் வாயு செலுத்தப்படுகிறது.

$$3I_2+6OH^- \rightarrow IO_3^-+5I^-+3H_2O$$

$$2Na^++IO_3^-+3OH^-+Cl_2 \rightarrow Na_2H_3IO_6+2Cl^-$$

மேற்கண்ட உப்பை நீருடன் சேர்த்துப் பின் $AgNO_3$ கரைசலுடன் வினைப்படுத்தினால் சில்வர் பாரா பெர்அயோடேட்டு கிடைக்கிறது.

$$Na_2H_3IO_6+5AgNO_3 \rightarrow Ag_5IO_6+2NaNO_3+3HNO_3$$

சில்வர் மீசோ பெர் அயோடேட்டைப் பெறுவதற்கு, அயோடேட்டும் $NaOH$-வும் சேர்ந்த கரைசலினுள் குளோரினைச் செலுத்தி, பின் $AgNO_3$ கரைசலைச் சேர்த்து 100°-க்குச் சூடு செய்யப்படுகிறது.

$$IO_3^-+Cl_2+3OH^- \rightarrow H_3IO_6^{--}+2Cl^-$$

$$H_3IO_6^{--}+3Ag^+ \rightarrow Ag_3IO_5+H_2O+H^+$$

பாரா பெர்அயோடிக் அமிலத்தைப் பின்வரும் சூழ்நிலைகளில் சூடு செய்தால் டைமீசோ பெர்அயோடிக் அமிலமும் மெட்டா பெர்அயோடிக் அமிலமும் கிடைக்கின்றன.

$$H_5IO_6 \begin{cases} \xrightarrow[\text{சூழ்நிலை } 80^\circ]{\text{வெற்றிட}} H_4I_2O_9 \text{ (டைமீசோ)} \\ \xrightarrow{100^\circ} HIO_4 \text{ (மெட்டா)} \end{cases}$$

மேற்கண்ட அமிலங்கள் முறையே $Na_4I_2O_9$, $AgIO_4$ ஆகிய பெர் அயோடேட்டுகளைத் தருகின்றன. மெட்டா பெர் அயோடேட்டு அயனி (IO_4^-) நான்முக அமைப்பைப் பெற்றுள்ளது. நான்முகியின் (tetrahedron) நான்கு மூலைகளில் நான்கு ஆக்ஸிஜன்களும் அதன் மையத்தில் அயோடின் அணுவும் இருக்கின்றன.

பெர்அயோடிக் அமிலங்களும் அவைகளின் உப்புகளும் வீரியமான ஆக்ஸிஜனேற்றிகளாகும்; Mn^{+2} அயனிகளை MnO_4^- அயனிகளாகவும், அயோடைடுகளை அயோடினுகவும் ஏற்றம் அடையச் செய்கின்றன.

அயோடினின் காரப் பண்புகள் (basic properties of iodine): தனிம வரிசை அட்டவணையில் ஒரு தொகுதியில் காணப்படும் தனிமங்களின் அணு எண் அதிகரிக்க அதிகரிக்க அவைகளின் உலோகத்தன்மையும் அதிகரித்துக்கொண்டே செல்வது ஒரு பொது வான தன்மையாகும். உதாரணமாக, நான்காவது தொகுதியில் உள்ள கார்பன், சிலிக்கன் ஆகியவை அலோகத்தன்மையையும், லெட் உலோகத் தன்மையையும் பெற்றுள்ளன. அதுபோலவே ஹாலஜன் தொகுதியிலும் அதிக அணு எண்ணைப் பெற்றுள்ள அயோடின் உலோகத்தன்மையைப் பெற்றிருக்கிறது.

$$F \xrightarrow{\text{உலோகத்தன்மை அதிகரிக்கிறது}} I$$

ஹாலஜன்கள்: F, Cl, Br, I
அணு எண்கள்: (9) (17) (35) (53)

அயோடினுடைய அணு பருமன் மற்ற ஹாலஜன்களைவிட அதிக மாக இருப்பதால், அதனுடைய புற எலெக்ட்ரான்கள் அதன் அணுக் கருவினுல் வலுவான முறையில் ஈர்க்கப்படாமல் இருக்கின்றன; எனவே, புற எலெக்ட்ரான்கள் அணுவிலிருந்து எளிதில் வெளிக் கிளம்பக்கூடிய தன்மையைப் பெற்றிருக்கின்றன. இதனுல் அயோடின் சில இணைதிறன் எலெக்ட்ரான்களை இழந்து உலோகங்களைப்போல நேர் மின் அயனிகளைத் (I^+, I^{+3}) தருகிறது.

அயோடின் அதனுடைய பண்புகளில் காரத்தன்மையைப் பெற்றிருக்கிறது என்பதற்குச் சில சான்றுகள் பின்வருமாறு :

உலோகங்களைப்போல அயோடினும் சிறிதளவு உலோகப் பொலிவைப் பெற்று இருக்கிறது. ஹைப்போ அயோடஸ் அமிலம், HIO ஈரியல்பு தன்மையைப் (amphoteric) பெற்றிருந்தபோதிலும், உண்மையில் அது காரத்தன்மையையே அதிக அளவில் பெற்றிருக்கிறது.

$$I^+ + OH^- \rightleftharpoons IOH \rightleftharpoons HIO \rightleftharpoons H^+ + IO^-$$

எனவே, ஹைப்போ அயோடஸ் அமிலத்தை அயோடின் ஹைட்ராக்ஸைடு, $I(OH)$ என்றழைக்கலாம்.

ICl, IBr, ICN ஆகிய சேர்மங்களை அயோடின் ஹைட்ராக்ஸைடுடைய பெறுதிகளாகக் (derivatives) கருதலாம்; மேலும் ஃபாரடே (Faraday) கண்டறிந்தபடி ICl-ஐ மின்னாற் பகுத்தால், அயோடின் உலோகங்களைப்போல எதிர் மின்முனையில் விடுவிக்கப்படுகிறது.

$$ICl \rightleftharpoons I^+ + Cl^-$$

எனவே, அயோடின் அயனியில் (I^+) ஆறு எலெக்ட்ரான்கள் புற எலெக்ட்ரான்களாக இருக்கவேண்டும்.

கார ஆக்ஸைடான I_2O_3 இல் அயோடின் $+3$ நிலையில் காணப்படுகிறது. (உ - ம்.) அயோடின் ட்ரைகுளோரைடு. மஞ்சள் நிறத் திண்மமான இக் குளோரைடு, அயோடினும் குளோரினும் நேரடியாகச் சேர்வதனால் உண்டாகிறது; இது உப்புகளின் தன்மையைப் பெற்றிருக்கிறது. மேலும் அயோடினுடைய ஆக்ஸைடான I_4O_9-ஐ, உண்மையில் அயோடின் அயோடேட்டு, $\{I^{+++}[IO_3]_3^-\}$ எனக் கருதலாம். அயோடினுடைய $+3$ நேர்மின் தன்மையை மேலும் வலியுறுத்துவதற்குப் பின்வரும் உதாரணத்தை எடுத்துக்கொள்ளலாம் :

ஆல்கஹால் கரைசலில் அயோடின் பின்வருமாறு அயனிகளாகப் பிரிகிறது.

$$2I_2 \rightleftharpoons I^{+++} + 3I^-$$

இக் கரைசல், சில்வர் நைட்ரேட்டுடன் மூன்று சமான எடை AgI-ஐயும் ($3Ag^+3I^-$) ஒரு சமான எடை அயோடின் நைட்ரேட்டு, $I(NO_3)_3$ (I^{+3}, $3NO_3^-$) ஆகியவைகளைத் தருகிறது.

அயோடின், $I(CH_3COO)_3$ வாய்பாட்டைக்கொண்ட அசெட்டேட்டையும், $I(PO_4)$ வாய்பாட்டைக்கொண்ட பாஸ்பேட்டையும் தரு

கிறது. அசெட்டிக் அமிலத்தின் நீரிலி கரைசலில் (solution in acetic anhydride) உள்ள அயோடினை, புகையும் HNO_3 கொண்டு ஏற்றம் அடையச் செய்து அயோடின் அசெட்டேட்டு பெறப்படுகிறது. அயோடின் பாஸ்பேட்டைப் பெறுவதற்கு, அசெட்டிக் அமிலத்தின் நீரிலியிலுள்ள அயோடினை, ஆர்த்தோ பாஸ்பாரிக் அமிலத்தின் முன்னிலையில் ஏற்றம் அடையச் செய்யப்படுகிறது. மேலும் இதன் மற்ற +3 அயோடின் சேர்மங்கள், அயோடின் பெர்குளோரேட்டு, $[I(ClO_4)_3.2H_2O]$, அயோடின் சல்ஃபேட்டு $[I_2(SO_4)_3]$ ஆகியவை களாகும். ஓஸோனை நீரற்ற $HClO_4$-ன் அயோடின் கரைசலுடன் வினைப்படுத்தி மஞ்சள் கலந்த பசுமை நிறமுடைய ஊசிபோன்ற அயோடின் பெர்குளோரேட்டுத் தயாரிக்கப்படுகிறது. அயோடின் சல்ஃபேட்டு, அயடோசோ சல்ஃபேட்டும் (iodoso sulphate) புகையும் சல்ஃபூரிக் அமிலமும் வினைப்படும்பொழுது உண்டாகிறது.

நேர்மின் தன்மையையுடைய அயோடினைப் பெற்றுள்ள கரிமப் பெறுதிகள் பல காணப்படுகின்றன; அவைகள் அயடாக்ஸி, அயடோசோ, அயடோனியம் (iodonium) சேர்மங்களாக இருக்கின்றன.

அயோடின் மற்ற ஹாலஜன்களுடன் வினைப்பட்டு அகஹாலஜன் சேர்மங்களைத் (inter halogen compounds) தருவது, அதன் நேர்மின் தன்மையை வலியுறுத்தும் மற்றொரு சான்றாகும்.

19-e. ஹாலஜன் இடைச் சேர்மங்கள்
(Inter Halogen Compounds)

ஹாலஜன்கள் தங்களுக்குள் சேர்வதனுல் பல அக ஹாலஜன் சேர்மங்களை உண்டாக்குகின்றன. எல்லா அக ஹாலஜன் சேர்மங்களும் இரண்டு வகையான ஹாலஜன்களையே பெற்றுள்ளன; இது போன்று பதினென்று அக ஹாலஜன் சேர்மங்கள் காணப்படுகின்றன. இவைகளுடைய பொது வாய்பாட்டை AB_n எனக் குறிக்கலாம்; இங்கு $n=1, 3, 5, 7$ என்பன போன்ற ஒற்றை எண்களாக இருக்கின்றன. ஹாலஜன் A, ஹாலஜன் B ஆகியவற்றின் அணு பருமன்களுக்கிடையே உள்ள வித்தியாசம் அதிகமாக இருந்தால், அவைகள் சேர்ந்து உண்டாக்கும் சேர்மம் மிகவும் நிலையாக இருக்கிறது; அதாவது, அணு பருமன்களுக்கு இடையே உள்ள வித்தியாசம் எந்த அளவிற்கு அதிகமாக இருக்கிறதோ அந்த அளவிற்கு, உண்டாகும் சேர்மமும் நிலையாகக் காணப்படுகிறது. இந்த அக ஹாலஜன் சேர்மங்களின் மூலக்கூறுகளில், கனமான ஹாலஜனுடன், லேசான ஹாலஜனுடைய அணுக்கள் ஒற்றை எண்களில் சேர்ந்து இருக்கின்றன; கீழே கொடுக்கப்பட்டுள்ள அட்டவணை இதனைப் புலப்படுத்தும்:

அயோடின்	புரோமின்	குளோரின்
IF_7, IF_5	BrF_5, BrF_3, $[BrF]$,	ClF_3, ClF
ICl_3, ICl	$[BrCl]$	—
IBr	—	—

மேற்கண்ட அக ஹாலஜன் சேர்மங்களெல்லாம் சகவலுப் பிணைப்பையுடையவைகளாகவும், மூலக்கூறு இணைவைப் பெருதவைகளாகவும் இருக்கின்றன. இவைகளின் பண்புகள் ஹாலஜன்களின்

பண்புகளினின்று அதிக அளவில் மாறுபட்டிருப்பதில்லை. இவைகளை நீராற் பகுத்தால், இவற்றில் காணப்படும், குறைந்த அணு பருமனையுடைய ஹாலஜன் ஹாலைடு அயனியாகவும், அதிக அணு பருமனையுடைய ஹாலஜன் ஆக்ஸி எதிர் அயனியாகவும் கிடைக்கின்றன.

$$BrF_5+3H_2O \rightarrow 5HF+HBrO_3$$

AB வகை : **குளோரின் மோனோஃபுளுரைடு,** ClF (Chlorine monofluoride) : திரவக் காற்று வெப்பநிலையில் குளோரினை ஹைட்ரஜன் ஃபுளுரைடுடன் வினைப்படுத்தினால் ClF கிடைக்கிறது. குளோரினையும் ஃபுளுரினையும் சேர்த்து 250°-க்குச் சூடுசெய்தும் இதைப் பெறலாம். இது ஒரு நிறமற்ற வாயு. இதை நன்றாகச் சூடு செய்தால் பிரிகை (dissociation) அடைந்து தனிமங்களைத் தருகிறது. இவ்வினையில் ஃபுளுரின் அணுநிலையில் கிடைப்பதே ClF-ன் வீரியமான தன்மைக்குக் காரணம் எனக் கருதப்படுகிறது.

$$2ClF \rightleftharpoons 2Cl+2F \rightleftharpoons Cl_2+F_2$$

புரோமின் மோனோகுளோரைடு, $BrCl$ (Bromine monochloride) : புரோமின் குளோரின் கலவையை மெதுவாகக் காய்ச்சி வடித்து இது பெறப்படுகிறது. இது ஒரு மஞ்சள்நிறத் திண்மம். இச்சேர்மம் உண்டாகிறது என்பதற்குத் தற்சமயம் சான்றுகள் உள்ளன.

அயோடின் மோனோகுளோரைடு, ICl (Iodine monochloride) : குளோரின் வாயுவை அயோடின்மீது செலுத்தி இது பெறப்படுகிறது. $I_2+Cl_2 \rightarrow 2ICl$. இது ஓர் ஆழ்ந்த சிவப்பு நிறமுடைய திரவம். அறை வெப்பநிலையில் இத் திரவம் மேலும் சுருங்கி திண்மமாக மாறுகிறது. இது α, β-என இரண்டு வகையான புறவேற்றுருவங்களைப் பெற்றுள்ளது. α–ICl பழுப்பு நிறமுடையது ; பீட்டா வகை β–ICl சிவப்பு நிறமுடையது. நிலையற்ற β–ICl எளிதில் நிலையான α–ICl ஆக மாறுகிறது. ICl நீரில் கரையக்கூடியது. காரக் கரைசல்கள் இதைச் சிதைக்கின்றன.

$$5Cl+6NaOH \rightarrow 5NaCl+NaIO_3+2I_2+3H_2O.$$

அயோடின் மோனோபுரோமைடு, IBr (Iodine monobromide): தனிமங்களின் நேரடிச் சேர்க்கை இதை உண்டாக்குகிறது. இது கருநிறப் படிக வடிவான திண்மம். வெப்பத்தினால் இது சிதைகிறது :

$$2IBr \rightleftharpoons I_2+Br_2.$$

AB_3 வகை : இவ்வகையில் மூன்று சேர்மங்கள் காணப்படுகின்றன.

(a) **குளோரின் ட்ரை ஃபுளுரைடு,** ClF_3 (Chlorine trifluoride) : காப்பர் கலனில் 250° இல் அதிக அளவு ஃபுளுரினைக் குளோரின் அல்லது ClFவுடன் வினைப்படுத்தி இது தயாரிக்கப்படுகிறது.

இது ஒரு நிறமற்ற வாயு ; இதைச் சுருங்கச்செய்தால் வெளிறிய பச்சை நிறத் திரவம் கிடைக்கிறது. இது மிகவும் வீரியமாக வினைபுரியக் கூடியது ; சில பொருள்கள் இதில் வெடிக்கவும் செய்கின்றன. இது நீருடன் வினைப்படும்போது சிவப்புநிற $ClOF$ திரவத்தைத் தருகிறது.

(b) **புரோமின் ட்ரை ஃபுளூரைடு,** BrF_3 (Bromine trifluoride) : தனிமங்களின் நேரடிச் சேர்க்கையினால் இது கிடைக்கிறது. இது ஒரு நிறமற்ற புகையும் திரவம். பின்வரும் வினையினால் BrF_3 மின்சாரத்தைக் கடத்துகிறது :

$$2BrF_3 \rightarrow BrF_2^+ + BrF_4^-$$

(c) **அயோடின் ட்ரைகுளோரைடு,** ICl_3 (Iodine trichloride): அதிக அளவு குளோரின், அயோடின் அல்லது அதன் மோனோ குளோரைடுடன் வினைப்படுவதனால் இது உண்டாகிறது.

$$ICl + Cl_2 \rightleftharpoons ICl_3$$

அதிக அளவு HClஐ I_2O_5வுடன் வினைப்படுத்தியும் இதைப் பெறலாம்.

$$I_2O_5 + 10HCl \rightarrow 2ICl_3 + 5H_2O + 2Cl_2$$

இது மஞ்சள் அல்லது ஆரஞ்சுநிறப் படிக வடிவுடைய திண்மம்; இது கரிம கரைப்பான்கள், திரவநிலை SO_2, திரவ அம்மோனியா ஆகியவற்றில் கரையும் தன்மையில் அயோடின் மோனோ குளோரைடை ஒத்துக் காணப்படுகிறது.

AB_5 வகை : இவ்வகையில் இரண்டு சேர்மங்கள் காணப்படுகின்றன.

(a) **புரோமின் பென்டா ஃபுளூரைடு,** BrF_5 : (Bromine pentafluoride) : ஃபுளூரினை 100°இல் புரோமின் ட்ரை ஃபுளூரைடுடன் சேர்ப்பதன் மூலம் இது பெறப்படுகிறது. இது ஒரு நிறமற்ற திரவம். BrF_5 மிகவும் வீரியமாக வினைபுரிகிறது. பல உலோகங்களும் அலோகங்களும் இதில் தீப்பிடித்து எரிகின்றன. BrF_5 நீருடன் வினைப்பட்டு $BrOF_3$ஐத் தருகிறது.

(b) **அயோடின் பென்டா ஃபுளூரைடு,** IF_5 (Iodine penta fluoride) : அயோடினை ஃபுளூரினுடன் வினைப்படுத்தி இது தயாரிக்கப்படுகிறது. சூடு செய்யப்பட்ட I_2O_5-ஐ ஃபுளூரினுடன் வினைப்படுத்தியும் இதைப் பெறலாம். இது ஒரு நிறமற்ற திரவம்; நீருடன் வினைப்படும்பொழுது, IOF_3, IO_2F, I_2O_5 ஆகியவைகளைத் தருகிறது.

AB_7 வகை : இவ்வகையில் ஒரு சேர்மம்தான் காணப்படுகிறது. அது அயோடின் ஹெப்டா ஃபுளூரைடாகும். IF_5-ஐச் சூடு செய்வதன் மூலம் இது தயாரிக்கப்படுகிறது. சாதாரண வெப்ப நிலையில் இது ஒரு நிறமற்ற வாயு. நீரினால் இது மெதுவாகச் சிதைகிறது. IF_7 பல கரிமச் சேர்மங்களுடனும் வினைப்படுகிறது.

19-f. போலி ஹாலஜன்கள்
(Pseudo Halogens)

சயனேஜன், தயோ சயனேஜன், ஆக்ஸி சயனேஜன், செலினே சயனேஜன் ஆகியவை பல பண்புகளில் ஹாலஜன்களை ஒத்துக் காணப்படுகின்றன. உண்மையில் ஹாலஜன்கள் அல்லாத இவைகள் பல பண்புகளில் ஹாலஜன்களை ஒத்துக் காணப்படுவதால், இவைகளைப் போலி ஹாலஜன்கள் என்று அழைக்கிறோம். சில முக்கிய போலி ஹாலைடுகளும் போலி ஹாலஜன்களும் கீழ்க்காணும் அட்டவணையில் தரப்பட்டுள்ளன.

போலி ஹாலைடுகள்	அயனிகள்	போலி ஹாலஜன்கள்
சயனைடு	CN^-	சயனேஜன் $(CN)_2$
சயனேட்டு	OCN^-	ஆக்ஸி சயனேஜன் $(OCN)_2$
தயோ சயனேட்டு	SCN^-	தயோ சயனேஜன் $(SCN)_2$
செலினே சயனேட்டு	$SeCN^-$	செலினே சயனேஜன் $(SeCN)_2$

மேற்படி போலி ஹாலஜன்கள், ஹாலஜன்களுடைய பல பண்புகளைப் பெற்றிருக்கின்றன என்பதற்குச் சில சான்றுகள் :

இவைகள் ஹாலஜன்களைப் போலவே மணத்தைப் பெற்றுள்ளன ; அயோடைடுகளிலிருந்து அயோடினை விலக்குகின்றன. இவைகளும் ஹைட்ரஜனுடன் சேர்ந்து அமிலங்களைத் தருகின்றன: (உ - ம்.) ஹைட்ரோ சயனிக் அமிலம் (HCN). இவைகளுடைய சில்வர், மெர்குரி (I) உப்புகள் கரையாத தன்மையில் ஹாலஜன்களை ஒத்திருக்கின்றன. அயோடினைத் தயோ சல்ஃபேட்டுடன் தரம் பார்ப்பதுபோல இவைகளையும் தரம் செய்யலாம்.

போலி ஹாலஜன்கள், காரக் கரைசலுடன் வினைபுரிவதில் ஹாலஜன்களை ஒத்திருக்கின்றன.

$(CN)_2+2OH^- \rightleftharpoons CN^- OCN^- + H_2O$ போலி ஹாலஜன்கள் வினை

$Cl_2+2OH^- \rightleftharpoons Cl^- + OCl^- + H_2O$ ஹாலஜன்கள் வினை

ஹாலஜன்களைப் போலவே போலி ஹாலஜன்களும் அபூரித மூலக்கூறுகளுடன் சேர்ந்து கூட்டுச் சேர்மங்களைத் தருகின்றன.

$$C_2H_4+(SCN)_2 \rightarrow C_2H_4(SCN)_2$$

$$[C_2H_4+Br_2 \rightarrow C_2H_4Br_2]$$

ஹாலஜன்கள் அக ஹாலஜன் சேர்மங்களைத் தருவது போல, இவைகளும் அக ஹாலஜனுய்டுகளைத் (inter halogenoids) தருகின்றன.

(உ - ம்.) $CN(SCN)$; $CN(SeCN)$

போலி ஹாலைடுகள் தரும் அயனிகள், ஹாலைடுகள் தரும் அயனிகளை ஒத்திருக்கின்றன. $NH_4(SCN)_3$, $K(SeCN)_3$ ஆகியவை KI_3ஐ ஒத்திருக்கின்றன.

லெட் (IV) சேர்மங்களைச் சிதைத்தால், லெட் (II) சேர்மங்களும், போலி ஹாலஜன்களும் கிடைக்கின்றன; இத்தன்மையிலும் இவைகள் ஹாலஜன்களை ஒத்து இருக்கின்றன.

$$Pb(SCN)_4 \rightarrow Pb(SCN)_2+(SCN)_2$$

$$Pb(SeCN)_4 \rightarrow Pb(SeCN)_2+(SeCN)_2$$

$$[PbCl_4 \rightarrow PbCl_2+Cl_2]$$

சயனோஜனைப் பெறுவதற்கு $AgCN$-ஐச் சூடு செய்யவேண்டும். $Hg(CN)_2$, $HgCl_2$ ஆகியவற்றைச் சேர்த்துச் சூடு செய்தும் இதைப் பெறலாம்.

$$2AgCN \rightarrow 2Ag+(CN)_2$$

$$Hg(CN)_2+HgCl_2 \rightarrow Hg_2Cl_2+(CN)_2$$

புரோமினை ஈத்தரில் கரைந்துள்ள $AgSCN$வுடன் வினைப்படுத்துவதன்மூலம் தயோசயனோன் பெறப்படுகிறது.

$$2AgSCN+Br_2 \rightarrow 2AgBr+(SCN)_2$$

படிகவடிவான மஞ்சள் நிறமுடைய செலினோ சயனோஜனைப் பெறுவதற்கு, அயோடினை $AgSeCN$வுடன் வினைப்படுத்த வேண்டும்.

$$2AgSeCN+I_2 \rightarrow 2AgI+(SeCN)_2$$

தமிழ் வெளியீட்டுக் கழகம்

சென்னை-9

1969 ஜனவரிவரை வெளியிட்டுள்ள நூல்கள்

பொருளாதாரம்

				ரூ.	பை.
*1.	பொருளாதாரம்–I	...	சி. வேலாயுதம்	... 6	50
*1A.	,, II	...	,,	... 9	00
2.	புதுமைப் பொருளாதாரக் கூறுகள்	...	திருமதி ஆர். தாமரஜாட்சி	... 12	00
3.	பொருளாதாரம்—ஓர் அறிமுகம்–I	...	தி. சி. மோகன்	... 12	00
4.	,, ,, II	...	எம். ஏ. ஆபூர்வசாமி, பி. வி. ஶ்ரீநிவாசன்	... 10	75
5.	பொருளாதாரக் கோட்பாடு வளர்ந்த வரலாறு	...	க. முத்தையன்	... 7	00
*6.	பணவியலும் பாங்கியலும்—II	...	சி. வேலாயுதம்	... 11	50
7.	நவீன பாங்கு இயல்	...	க. வெற்றிவேல்	... 7	50
*8.	இந்தியச் செலாவணியும் பாங்கு முறையும்	...	பி. வி. ஶ்ரீநிவாசன்	... 5	50
*9.	அரசாங்க நிதி இயல்	...	அர. சேஷாசலம்	... 4	75
10.	இந்தியப் பொருளியல்—I	...	எம். பாலசுப்பிரமணியன்	... 10	00
11.	,, II	...	எம். லூர்துநாதன்	... 4	25
12.	நமது பொருளாதாரப் பிரச்சினை—I	...	சி. சுந்தரராஜன்	... 10	75
13.	நமது பொருளாதாரப் பிரச்சினை—II	...	எஸ். குழந்தைநாதன்	... 10	50
14.	இங்கிலாந்தின் பொருளாதார வரலாறு—I	...	கீ. சீ. இராமசாமி	... 6	00
15.	,, ,, II	...	,,	... 6	00
16.	அமெரிக்காவின் நவீன பொருளாதார வளர்ச்சி	...	தி. சி. மோகன்	... 5	00
17.	அமெரிக்கப் பொருளாதார வரலாறு—I	...	மு. க. சுப்பிரமணியம்	... 11	00
18.	அமெரிக்கப் பொருளாதார வரலாறு—II	...	பி. வி. சீனிவாசன்	... 6	00
19.	,, ,, III	...	,,	... 6	50
20.	அரசாங்க நிதியியலின் பொருளாதாரம்—I	...	மா. குமாரசாமி	... 10	00
21.	,, ,, II	...	அர. சேஷாசலம்	... 9	50

22.	இந்தியாவின் பொருளாதார வளர்ச்சி—I	தே. வேலப்பன்	10 00
23.	,, ,, II	ஜி. சிதம்பரம்	8 00
24.	பணம்—சிறு விளக்கம்	கோ. இராதாகிருஷ்ணன்	10 00
*25.	வணிக இயலின் தத்துவங்கள்	கு. ஆளுடையபிள்ளை	9 50
26.	பத்தொன்பதாம் நூற்றுண்டில் கிரேட் பிரிட்டனில் தொழில்-வாணிகப் புரட்சி	கு. ரா. கருப்பண்ணன்	11 00
27.	பென்ஹாம் பொருளாதாரம்—I	ஏ. குழந்தை	11 00
28.	,, ,, II	எஸ். குழந்தைநாதன்	7 00
*29.	வரவு செலவுத் திட்டம்	ஆர். ரங்காச்சாரி	6 00
30.	பன்னுட்டுப் பொருளாதாரம்—I	ஏ. குழந்தை	7 50
31.	,, ,, II	கே. எஸ். இராமசாமி	9 00
32.	பொருளாதார ஆய்வு நூல்—I	கோ. இராதாகிருஷ்ணன்	7 75
33.	,, ,, II	,,	7 00
34.	வளர்ச்சியுருத நாடுகளின் அரசாங்க நிதியியல்	க. வெற்றிவேல்	4 25
35.	வளர்ச்சி குறைந்த நாடுகளின் முதலாக்கம் பற்றிய சிக்கல்கள்	மா. குமாரசாமி	5 50
36.	1939முதல் இந்தியாவில் பணவீக்க விலைப் போக்குகள்	சி. சுந்தரராஜன்	7 50
37.	பொருளாதார வளர்ச்சி பற்றிய கட்டுரைகள்	எம். கே. சுப்பிரமணியம்	7 75
38.	இந்தியப் பொருளாதார வரலாறு (1857–1956)—I	ம. திருநாவுக்கரசு	7 00
39.	பொருளாதாரம்—ஓர் அறிமுகம்	பு. வி. சீனிவாசன்	6 25

வரலாறு

*40.	பிரிட்டன் வரலாறு—I	கி. ர. அனுமந்தன்	10 00
*41.	,, ,, II	,,	9 75
*42.	ஐரோப்பிய வரலாறு—I	டி. வி. சொக்கப்பா	4 50

* மூலநூல் (Original Book)

43.	ஐரோப்பா—கடந்த ஐந்து நூற்றுண்டுகாலச் சரித்திரம்	வை. விருத்தகிரீசன்	15	00
44.	இங்கிலாந்து வரலாறு—I	இரா. அண்ணுமலை	13	00
45.	,, ,, II	பா. மாணிக்கவேலு	13	00
46.	,, ,, III	என். ஜே. ராஜகோபால்	8	00
47.	,, ,, IV	,,	8	00
48.	இங்கிலாந்தின் வரலாறு—I	க. த. திருநாவுக்கரசு	15	00
49.	,, ,, II	எம். எக்ஸ். மிராண்டா	8	00
50.	,, ,, III	,,	5	00
51.	இந்தியாவின் சிறப்பு வரலாறு—I	தி. வெ. குப்புசாமி	7	50
52.	,, ,, II	ஏ. உஸ்மான் ஷெரீப்	9	00
53.	,, ,, III	அ. பாண்டுரங்கன்	11	00
54.	கிரேக்க நாட்டு வரலாறு—I	சைமன் ஐ. எஸ். பாக்கியநாதன்	7	50
55.	,, ,, II	,,	7	00
56.	,, ,, III	பி. இராமாநுஜம் தேவதாஸ்	7	75
57.	ஆக்ஸ்ஃபோர்டின் இந்திய வரலாறு—I	தி. வெ. குப்புசாமி	8	25
58.	,, ,, II	ஏ. உஸ்மான் ஷெரீப்	7	50
59.	,, ,, III	க. த. திருநாவுக்கரசு	10	50
60.	முகலாயப் பேரரசு—I	ஏ. உஸ்மான் ஷெரீப், எம். எக்ஸ். மிராண்டா	7	50
61.	,, II	எம். எக்ஸ். மிராண்டா, பா. மாணிக்கவேலு	7	75
62.	ஆங்கில அரசியலமைப்பின் வரலாறு—I	வை. விருத்தகிரீசன்	7	50
63.	,, II	வை. விருத்தகிரீசன், இரா. அண்ணுமலை	6	75
64.	,, III	இரா. அண்ணுமலை, பா. மாணிக்கவேலு	6	50
65.	,, IV	பா. மாணிக்கவேலு	7	00
66.	ஆங்கிலேயரின் சமுதாய வரலாறு—I	சி. ஈ. இராமச்சந்திரன்	6	50
67.	,, II	சி. ஈ. இராமச்சந்திரன், இர. [illegible]லாலசுந்தரம்	6	75

68.	ஆங்கிலேயரின் சமுதாய வரலாறு—III	ஆர். ஆலாலசுந்தரம்	6	50
69.	இந்தியாவில் முகலாயரின் ஆட்சி—I	பா. மாணிக்கவேலு	5	00
70.	,, II	ஏ. உஸ்மான் ஷெரீப்	6	00

அரசியல்

*71.	இந்திய அரசியலமைப்பு	வீ. கண்ணையா	4	75
72.	அரசியலுக்கு ஓர் அறிமுகம்	டி. செல்லப்பா	8	50
73.	தற்கால அரசியல் அமைப்புகள்	மோ. வள்ளுவன் கிளாரன்சு	8	50
74.	பன்னாட்டு அரசியல்—I	திருமதி நூர்ஜஹான் பாவா	16	00
75.	,, ,, II	,,	13	25
76.	பொதுத்துறை ஆட்சி இயல்—I	வீ. கண்ணையா	9	00
77.	,, ,, II	அ. ஜெகதீசன்	7	25
78.	பொதுத்துறை ஆட்சியியலுக்கு ஓர் அறிமுகம்—I	வீ. கண்ணையா	7	50
79.	,, II	டி. செல்லப்பா	7	50
80.	இந்திய அரசியலமைப்புத் திட்டம்	தி. வெ. குப்புசாமி, எஸ். சுப்பிரமணியன்	9	25
81.	இந்திய ஆட்சி அமைப்புமுறை வளர்ச்சி—I	வீ. கண்ணையா	6	25
82.	,, ,, II	வீ. கண்ணையா, கி. ர. அனுமந்தன்	5	75
83.	,, ,, III	கி. ர. அனுமந்தன்		
*84.	மக்கள் ஆட்சி	க. சந்தானம்	4	25
85.	1919 முதல் சர்வதேச உறவுகளும் உலக அரசியலும்	என். ஜே. ராஜகோபால்	7	75
86.	சமூக, அரசியல் கொள்கையின் அடிப்படைகள்	மோ. வள்ளுவன் கிளாரன்ஸ்	7	00
87.	அரசியலமைப்புச் சட்ட ஆய்வுக்கு ஓர் அறிமுகம் I	பா. சூரியநாராயணன்	5	75
88.	,, ,, II	பா. சூரியநாராயணன், கி. ர. அனுமந்தன்	6	00

89.	அரசியலமைப்புச் சட்ட ஆய்வுக்கு ஓர் அறிமுகம்—III	கி. ர. அனுமந்தன்	5	75
உளவியல்				
90.	குழந்தை உளவியல்—I	கி. ர. அப்புள்ளாச்சாரி	8	00
91.	,, ,, II	,,	7	00
92.	உட்கவர் மனம்	சி. ந. வைத்தீஸ்வரன்	7	00
93.	இளையோர் உளவியல்—I	தி. இரா. அரங்கராசன்	12	00
94.	,, ,, II	,,	9	00
95.	சமூக உளவியல்	என். வேதமணி மானுவேல்	9	25
96.	பிறழ்நிலை உளவியல்	அ. பெசென்ட் கிரிப்பர்ராஜ்	11	00
97.	பித்தரின் உள்ளம்	,,	3	00
*98.	குமர உள்ளம்	டாக்டர் மு. அறம்	6	25
தத்துவம்				
99.	இந்து சமயத் தத்துவம்	ஞா. ராஜாபகதூர்	5	50
*100.	அறிவு ஆராய்ச்சி இயல்	ஆர். ராமானுஜாச்சாரி	3	50
*101.	மேலைநாட்டுத் தத்துவம்	ஆர். எஸ். தேசிகன்	3	50
102.	அத்துவித தத்துவம்	கோ. மோ. காந்தி	6	50
103.	ஆங்கிலேயப் பயன்வழிக் கொள்கையினர்	மோ. வள்ளுவன் கிளாரன்சு	5	50
104.	இந்தியத் தத்துவம்—I	வ. அ. தேவசேனபதி, பா. நா. சண்முக சுந்தரம்	3	50
105.	,, II	,,	6	00
106.	மெய்ப்பொருளியல்—ஓர் அறிமுகம்—I	சி. இராமலிங்கம்	6	00
அறவியல்				
107.	அறவியல்—ஓர் அறிமுகம்	கோ. மோ. காந்தி	8	50
அளவையியல்				
108.	அளவையியல்—தொடக்க நூல்	கி. ர. அப்புள்ளாச்சாரி	2	50

மானிடவியல்

*109.	மானிடவியல்	...	ம. சு. கோபாலகிருஷ்ணன்	... 4	75
110.	பண்பாட்டுக் கோலங்கள்	...	கி. பூ. சுப்பிரமணியம்	... 5	50
111.	இந்தியாவில் குடியானவர் வாழ்க்கை	...	எஸ். இலட்சுமி	... 3	50

சமூகவியல்

112.	சமூகவியலின் அடிப்படைக் கோட்பாடுகள்	...	ஜே. நாராயணன்	... 10	00

புவியியல்

113.	ஆசியா—I	...	கொ. சேஷ. நரசிம்மன்	... 9	50
114.	,, II	...	,,	... 8	75
115.	ஐரோப்பாக் கண்டத்தின் புவியியல்	...	ஏ. எஸ். நாராயணன்	... 8	50
*116.	தென்கிழக்கு ஆசியா	...	ஜி. கிருஷ்ணமூர்த்தி	... 8	50
*117.	வட அமெரிக்கா	...	குமாரி இரா. அலமேலு	... 8	25
*118.	தென் அமெரிக்கா	...	எம். என். பத்மநாபன்	... 9	00
*119.	தென் கண்டங்கள்—ஆஸ்திரேலியா	...	திருமதி எச். நியூமன்	... 4	00
*120.	,, —ஆஃப்ரிக்கா	...	எஸ். முத்துக்கிருஷ்ணக் கரையாளர்	... 3	25
*121.	புவிப்புறவியல்-II	...	நா. அனந்தபத்மநாபன்	... 6	00
*122.	செய்முறைப் புவியியல்	...	சு. ஜெயச்சந்திரன்	... 9	00
*123.	மக்கட் பரப்பியல்	...	வி. எஸ். அனந்தபத்மநாபன்	... 6	25
*124.	சமுத்திரவியல்	...	கோ. இராமசாமி	... 6	50
125.	காலநிலை இயல்-I	...	கொ. சேஷ. நரசிம்மன்	... 10	00
126.	,, II	...	,,	... 5	00
127.	வளியியலுக்கு ஓர் அறிமுகம்	...	கோ. இராமசாமி	... 11	00
128.	புவி அமைப்பு இயல்	...	சி. விஸ்வநாதன்	... 4	75
129.	பௌதிகப் புவியியலும் புவியமைப்பியலும்	...	கோ. இராமசாமி	... 6	00

130.	சிஷோமின் வாணிகப் புவியியல்-I	... எஸ். மாணிக்கம்	... 9	50
131.	,, II	... எம். கார்த்திகேயன்	... 12	00
132.	,, III	... சி. எஸ். நரசிம்மன்	...	

புள்ளியியல்

*133.	புள்ளியியல்—அறிமுகம்	... சு. வைத்தியநாதன்	... 10	00
134.	புள்ளியியல் முறைகள்-I	... கோ. சண்முகசுந்தரம்	... 10	00
135.	,, II	... கே. ஆர். இராஜகோபாலன்	... 14	00
136.	நம்மைச் சுற்றியுள்ள பேரண்டம்	... தி. வி. லட்சுமிநரசிம்மன்	... 6	50

உயர்கணிதம்

*137.	ஆயத்தொலை வடிவகணிதம்	... டி. கே. மாணிக்கவாசகம் பிள்ளை	... 12	50
*138.	வகை நுண்கணிதம்	... ,,	... 8	00
*139.	தொகை நுண்கணிதம்	... தி. கோவிந்தராசன்	... 9	00

விலங்கியல்

*140.	விலங்கியல்	... பெ. மா. அண்ணுமலை, இரா. முருகேசன்	... 12	00

பௌதிகவியல்

141.	ஒளி நூல்	... ச. சம்பத்து	... 10	00

விஞ்ஞானம்

*142.	வானவெளி வெற்றி	... டாக்டர் எம். ஏ. தங்கராஜ்	... 6	00
*143.	ரேடியோ	... ,, பி. திருஞானசம்பந்தம்	... 4	75
*144.	எக்ஸ்-கதிர்கள்	... பெ. நா. அப்புசாமி, ஜே. பி. மாணிக்கம்	... 4	50
*145.	பாம்புகள்	... பெ. மா. அண்ணுமலை	... 3	50
*146.	தாவரம்—வாழ்வும் வரலாறும்	... டாக்டர் கு. சீனிவாசன்	... 8	00

*147.	கரும்பு	கு. பெரியசாமி	4	00
*148.	தாவரங்களின் வாழ்வியல்	எஸ். சுந்தரம்	6	50
மருத்துவம்				
*149.	நீரிழிவு—க்ஷயரோகம்	டாக்டர் ஜி. வேங்கடசாமி, டாக்டர் ஏ. கதிரேசன்	2	50
150.	மகப்பேறும் மாதர் நோயும்	டாக்டர் (குமாரி) மணிமேகலை	8	25
*151.	பாக்டீரியா	சு. சுந்தரம்	2	50
152.	புற்றுநோய்	அ. கதிரேசன்	3	50
153.	உடலியங்கியல்—I	டாக்டர்கள் ஜி. வேங்கடசாமி, டி. சரோஜினி, எஸ். கே. துரைராஜ், ஆர். சேது.	6	75
154.	,, II	,,	5	50
155.	என்புருக்கி நோய்	டாக்டர் அ. கதிரேசன்	7	25
பொறியியல்				
156.	நீங்களே உங்கள் வீட்டைக் கட்டலாம்	கே. வி. கிருஷ்ணராஜ், சி. ஆர். சுப்பிரமணியம், ஆர். இராமசாமி, கே. வேணுகோபால்	8	50
கூட்டுறவு				
157.	உலகக் கூட்டுறவு இயக்கம்	அ. வேல்மணி	5	50
சட்டம்				
*158.	குற்றவியல் சட்டம்	எம்., சண்முகசுப்பிரமணியம்	10	00
பொது நூல்கள்				
159.	மகாத்மா காந்தி	சரஸ்வதி தங்கையன்	3	25
160.	விவசாயப் புரட்சி	வி. கார்த்திகேயன்	8	00

* மூலநூல் (Original Book)

*161.	சேமக் கை-நூல்	ஆ. சுப்பிரமணியம்	2	50
*162.	முற்காலச் சோழர் கலையும் சிற்பமும்	எஸ். ஆர். பாலசுப்பிரமணியம்	9	00
*163.	உணவும் ஊட்டமும்	தி. வேங்கிடகிருஷ்ணய்யங்கார்	4	50

புகுமுக வகுப்புகளுக்குரியவை (P. U. C.)

*164.	உலக வரலாறு	டி. ஆர். இராமச்சந்திரன்	4	00
*165.	பொருளாதாரம்	ஜி. சிதம்பரம்	2	75
*166.	வணிகவியலுக்கு ஓர் அறிமுகம்—I	கு. ஆளுடைய பிள்ளை	2	50
*167.	,, ,, II	,,	2	25
*168.	பௌதிகம்	டாக்டர் பி. திருஞானசம்பந்தம், ஆர். நாகராஜன்	7	50
*169.	புகுமுக பௌதிகம்	டாக்டர் எம். ஏ. தங்கராஜ்	5	75
*170.	புகுமுக வகுப்புக் கணிதம்—I	கே. ராஜகோபாலன்	7	00
*171.	,, II	,,	3	00
*172.	புகுமுக வகுப்புக் கணித நூல்—I	டி. கோவிந்தராஜன், முத்துசாமி	7	00
*173.	,, II	,, ,,	4	50
*174.	கணிதம்—ஓர் அறிமுகம்—I	ஆர். மகாதேவன்	4	75
*175.	,, II	,,	3	25
*176.	வேதியியல்	டி. முனியப்பன், ஆர். முத்துலட்சுமி	7	00
*177.	புகுமுக வேதியியல்	சி. ஏ. பத்மநாபன்	5	50
*178.	விலங்கியல்	எஸ். ஆப்ரகாம்	4	00
*179.	புகுமுக விலங்கியல்	பெ. மா. அண்ணாமலை	7	25
*180.	புகுமுக வகுப்புத் தாவரவியல்	எஸ். சுந்தரம்	4	50

* மூலநூல் (Original Book)